THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Daniel Bernardo LUCESOLI
INGENIEUR INDUSTRIEL UNIVERSITE NATIONALE BUENOS AIRES

CONTRIBUTION A L'ETUDE ET A LA MISE AU POINT D'ELECTRODES POUR PILES HYDROGENE-AIR

Soutenue le 26 janvier 1971 devant la Commission d'examen

MM. P. LAFFITTE . . . . . *Président*
M. CHEMLA . . . . . } *Examinateurs*
M. BONNEMAY . . . . . }
Mme O. BLOCH . . . . . }

N° d'enregistrement
au CNRS : AO 5072

Thèse

présentée

à la

FACULTE DES SCIENCES

de

L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

par

Daniel Bernardo LUCESOLI
Ingénieur Industriel Université Nationale Buenos Aires

CONTRIBUTION A L'ETUDE ET A LA MISE AU POINT D'ELECTRODES POUR PILES HYDROGENE-AIR

Soutenue le 26 Janvier 1971 devant la Commission d'Examen

MM.	P. LAFFITTE	Président
	M. CHEMLA	Examinateurs
	M. BONNEMAY	
Mme	O. BLOCH	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Développement des Piles à Combustible, à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, dans le cadre d'un contrat avec la DELEGATION GENERALE A LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE (Comité d'Electrotechnique Nouvelle).

Que Monsieur le Professeur LAFFITTE, qui a bien voulu patronner ce travail trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur le Professeur CHEMLA pour la supervision de ce travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur BONNEMAY, qui a accepté de faire partie de la Commission d'examen.

Je me permets d'adresser à Monsieur NAVARRE, Président Directeur Général de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, ainsi qu'à Monsieur BALACEANU, Directeur Général, et Monsieur SALE, Directeur de la Division APPLICATIONS, mes sincères remerciements.

Que Madame BLOCH et Monsieur BREELLE, Chefs du Service Piles à Combustibles, ainsi que Monsieur DEGOBERT, responsable du Secteur Electrodes, trouvent ici mes plus sincères remerciements pour la part active qu'ils ont bien voulu prendre dans la poursuite de cette recherche, ainsi que pour la formation scientifique et humaine qu'ils m'ont permis d'acquérir.

J'adresse également mes remerciements chaleureux à mes collègues du Service de Développement des Piles à Combustible de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, ainsi qu'à Monsieur HAMARD et Madame PUISAIS pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans la conduite de l'expérimentation.

-----oooOooo-----

S O M M A I R E

Pages

I - BASES DE L'ETUDE

1 - Introduction 1

2 - Types de piles à combustible et d'électrode retenu 1

3 - Rappel du rôle joué par l'électrode 3

4 - Définition de la structure générale d'électrode étudiée 4

II - ETUDE DE LA STRUCTURE SUPPORT

1 - Propriétés exigées du support poreux 7

2 - Examen des principes de réalisation 7

2.1 - Généralités sur le frittage 7
2.2 - Frittage du nickel ex-carbonyle 9

3 - Méthode de réalisation de la structure support 10

3.1 - Principes de mise en oeuvre 10
3.2 - Choix des matières premières 11
3.3 - Suite des opérations 13

4 - Caractérisation de la structure 14

4.1 - Examen métallographique 14
4.2 - Détermination des paramètres caractéristiques 15

5 - Influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques 20

5.1 - Granulométrie des poudres 20
5.2 - Pression de compactage 22
5.3 - Température de frittage 23

6 - Conclusions 24

III - ETUDE DE LA STRUCTURE HYDROFUGE

1 - Propriétés exigées pour la structure hydrofuge 25

2 - Analyse du pouvoir antimouillant 25

2.1 - Généralités sur le mouillage 25
2.2 - Equilibre d'une interphase dans un tube capillaire 28

... / ...

Pages

3 - Méthode de réalisation de la structure hydrofuge 31

3.1 - Principe de mise en oeuvre 31
3.2 - Choix de matières premières 31
3.3.- Suite des opérations 34

4 - Caractérisation de la structure 34

4.1 - Milieu filtrant 35
4.2 - Milieu hydrofuge 35

5 - Influences des paramètres opératoires sur les caractéristiques 37

5.1 - Milieu filtrant 37
5.2 - Milieu hydrofuge 38

6 - Conclusions 40

IV - ETUDE DE LA STRUCTURE CATALYTIQUE ET DE L'ELECTRODE COMPLETE

Remarque Générale

1 - Propriétés exigées de la structure catalytique 41

2 - Méthode de réalisation de la structure catalytique 42

2.1 - Principe de mise en oeuvre 42
2.2 - Suite des opérations 42
2.3 - Choix des matières premières 43
2.4 - Etude et contrôle des différentes opérations 45

3 - Caractérisation de la structure 51

4 - Influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques 51

4.1 - Rapport charbon/téflon 51
4.2 - Pression de placage 53

5 - Conclusions 54

V - OPTIMISATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES

1 - Introduction 55

2 - Méthodes expérimentales 55

3 - Etude des paramètres constitutifs 56

3.1 - Structure catalytique 56
3.2 - Structure support 61
3.3 - Structure hydrofuge 62

... / .

Pages

4 - Etude des paramètres de fonctionnement 68

4.1 - Stoéchiométrie des gaz réactifs 68
4.2 - Pression des gaz réactifs 69
4.3 - Concentration d'électrolyte 71
4.4 - Température d'électrolyte 72

5 - Performance en pile hydrogène-air 74

5.1 - Elément unitaire 74
5.2 - Module de pile 74

6 - Essais d'endurance 75

6.1 - En demi-pile 76
6.2 - En pile hydrogène-air 76
6.3 - En batterie de 500 watts utiles 76

7 - Application aux piles zinc-air 77

8 - Conclusions 78

CONCLUSION GENERALE

-----oooOooo-----

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549218_0027

NOTE DE CHARLES PEGUY SUR LA MOUILLATURE

On peut faire beaucoup de choses. On ne peut pas mouiller un tissu qui est fait pour n'être pas mouillé. On peut y mettre autant d'eau que l'on voudra, car il ne s'agit point de quantité, il s'agit de contact. Il ne s'agit pas d'en mettre. Il s'agit que ça prenne ou que ça ne prenne pas. Il s'agit que ça entre ou que ça n'entre pas en un certain contact.

C'est ce phénomène si mystérieux que l'on nomme mouiller. Peu importe ici la quantité. On est sorti de la physique de l'hydrostatique. On est entré dans la physique de la mouillure, dans une physique moléculaire, globulaire, dans celle qui régit le ménisque et la formation du globule, de la goutte ...

...Mais quand on entre dans la physique de la mouillature, dans la physique de l'humectation, rien n'est rien, rien ne fait plus rien, les lois de causalité ne jouent plus, notamment les lois de causalité physique, parce que le peu d'accrochement qu'il faut pour que la cause ait son effet, pour que l'effet s'accroche à la cause, pour que la cause accroche l'effet, pour que la cause en un mot ait effet sur l'effet, parce que ce peu d'accrochement, ce peu d'embrayage, qui n'est rien, mais qui est tout, qui est rien, mais qui est le rien indispensable, n'a pas lieu, n'opère pas, ne joue pas, ne se présente pas.

(Note conjointe sur M. DESCARTES et la philosophie cartésienne.)

- I - BASES DE L'ETUDE

1 - Introduction

Les piles à combustible sont aujourd'hui étudiées dans un grand nombre de pays industrialisés par des équipes importantes de chercheurs et les résultats obtenus sont suffisamment prometteurs pour que se posent les problèmes de production industrielle des types de piles les plus avancés.

Nous avons consacré le travail présenté ici à l'étude et à la mise au point d'un type d'électrode susceptible de satisfaire aux conditions d'industrialisation (performances instantanées et en durée, encombrement, poids, fiabilité, facilité de fabrication en grand nombre) et à l'équipement de batteries de piles à combustible commerciablisables.

Avant de présenter notre travail, il nous a paru nécessaire de faire une courte mise au point sur l'état actuel des recherches sur les piles en indiquant tout d'abord le type de pile et d'électrode que l'on pouvait à priori retenir et en précisant les caractéristiques générales que présentent les électrodes à gaz.

2 - Type de pile à combustible et d'électrode retenu

Les combustibles les plus intéressants du point de vue du prix de revient ainsi que de la facilité de stockage et de manipulation sont constitués par les hydrocarbures liquides ou encore le méthanol, nettement plus réactif.

Si l'utilisation de ces combustibles est le but recherché par la plupart des laboratoires, il faut reconnaître que leur introduction directement dans une pile de "basse température" (température inférieure à 100 °C) pose des problèmes qui sont encore loin d'être résolus (par exemple réf. 1 à 5).

De façon générale, les laboratoires s'accordent pour penser que ces combustibles seront utilisés de façon indirecte, en faisant appel à leur transformation préalable en hydrogène dans un réacteur qui sera ensuite couplé à une pile à hydrogène-air.

Les différentes solutions envisageables pour l'utilisation indirecte des combustibles ont été largement décrites (4) et nous donnons ici seulement le schéma de fonctionnement des piles indirectes à méthanol, figure n° 1. Le réacteur de conversion réalisant la transformation du méthanol en mélange hydrogène-gaz carbonique est en fait aisé à réaliser et le point essentiel à résoudre est donc la mise au point de la pile H_2/O_2 (air) associée.

... / ...

En ce qui concerne le type de pile à hydrogène-air, on peut tout d'abord hésiter entre l'emploi d'un électrolyte aqueux acide ou basique.

Le choix d'un électrolyte acide était *a priori* plus intéressant car plus aisément compatible avec le gaz carbonique, contenu toujours en quantité non négligeable dans l'air et surtout dans l'hydrogène issu du réacteur de conversion des combustibles. Cependant, avec un tel électrolyte, il est nécessaire, pour la construction des électrodes, d'utiliser d'importantes quantités de métaux précieux. Malgré les efforts consacrés à l'échelle internationale à ce problème du remplacement des métaux précieux, assez peu de résultats ont été obtenus, spécialement pour l'électrode à comburant (air).

Pour les piles à électrolyte basique, par contre, le problème du remplacement desmétaux précieux est beaucoup moins difficile car on dispose d'une gamme plus large desmatériaux ne subissant pas la corrosion et permettant la réalisation d' électrodes qui ont des performances tout à fait satisfaisantes.

Les études effectuées à l'I. F. P. (6, 7) ont bien montré qu'il est possible de réaliser l'épuration préalable de l'air et de l'hydrogène de façon à éliminer le gaz carbonique qui, avec le temps, carbonaterait l'électrolyte basique. Ceci confirme la décision prise au début du travail de retenir l'emploi d'un électrolyte alcalin.

En ce qui concerne la pile à hydrogène-oxygène (air) à électrolyte alcalin, différentes conceptions sont a priori envisageables. Le schéma de pile représenté figure n° 2 implique nécessairement l'emploi d'électrodes poreuses mais deux variantes sont possibles selon que l'électrolyte est libre (fig. 2a et 2b) ou immobilisé dans un matériau poreux, amiante par exemple (fig. 2c).

L'emploi d'un électrolyte immobilisé permet un encombrement de pile réduit, mais il est difficile, pratiquement, de maintenir une teneur en eau constante à l'intérieur de la membrane. Dans le cas d'un électrolyte libre, les problèmes de régulation de teneur en eau et de température sont beaucoup plus aisés et c'est cette conception de pile que nous avons retenue.

La décision d'utiliser un électrolyte liquide libre nous amène à résoudre le problème essentiel consistant à empêcher le passage de l'électrolyte de son compartiment vers les chambres à gaz et, réciproquement, à éviter le bullage du gaz à travers l'électrode. Pour la réalisation de telles électrodes, deux filières peuvent être prises :

- emploi des structures poreuses à plusieurs couches, figure 2b, de différentes

.../...

distributions de diamètre de pore et de porosité, ce qui permet, en jouant sur les différences d'ascension capillaire dans ces couches, de localiser l'interphase gaz-liquide à la limite de deux couches (8) (9). Les électrodes de ce type sont en général métalliques (bonne résistance mécanique et bonne conductibilité électronique), d'épaisseur relativement importante, et ont le grave inconvénient de nécessiter une alimentation de gaz sous pression, de façon à éviter le noyage de la couche à gros pores.

- rétention de l'électrolyte dans les pores à l'aide d'agents hydrofuges destinés à empêcher son ascension par capillarité (figure 2a). Cette filière est a priori séduisante, car les électrodes peuvent être minces (épaisseur inférieure à 1 mm), et elles sont capables de fonctionner à faible pression d'alimentation (quelques g/cm2 de surpression), mais ceci pour autant que l'on maîtrise les paramètres technologiques de leur réalisation.

L'étude et la mise au point d'électrode à gaz, type hydrofuge, font l'objet du présent travail.

3 - Rappel du rôle joué par l'électrode

Pour comprendre le rôle joué par les électrodes dans une pile, il est indispensable de se référer aux courbes intensité-potentiel caractéristiques de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène à l'anode et de la réduction électrochimique de l'oxygène (air) à la cathode.

Les réactions électrochimiques sont les suivantes :

- à l'anode : $H_2 + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O + 2\ e$ (I-1) $E^\circ_{H_2} = - 828$ mV/ENH

- à la cathode: $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e \rightleftharpoons 4\ OH^-$ (I-2) $E^\circ_{O_2} = + 401$ mV/ENH

Si ces réactions étaient infiniment rapides, leur potentiel resterait constant quelle que soit la densité de courant et l'on obtiendrait les courbes indiquées en pointillé figure n° 3, correspondant à une différence de potentiel électrique de 1,229 volt (à 1atm et 25 °C).

En fait, les courbes intensité-potentiel réelles, indiquées en trait plein figure n° 3, montrent que, pour chacune des deux électrodes, on observe une dérive de leur potentiel. Lorsqu'il y a débit de courant le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre (E_{H_2} ou E_{O_2}) donné par l'équation de NERNST lorsqu'aucun courant ne passe dans le circuit extérieur. C'est ce que l'on nomme le phénomène de polarisation.

... / ...

Il est possible de distinguer trois causes principales de polarisation (ou surtension) :

- polarisation ohmique (η_Ω), liée à la résistivité spécifique de l'électrolyte dans les pores, aux résistances propres au métal et aux résistances de contact dans l'électrode depuis les sites actifs jusqu'à la sortie de courant,

- polarisation de concentration (η_c) où la vitesse de diffusion finie des réactifs en direction des sites réactionnels entraîne l'existence d'une vitesse limite, c'est-à-dire que la densité de courant atteint une valeur maximale quel que soit le potentiel, lorsque l'apport de réactif devient insuffisant pour alimenter l'électrode,

- polarisation d'activation (η_a) due au fait que la réaction d'électrode comprend une ou plusieurs étapes lentes, c'est-à-dire ayant une constante de vitesse (de chimisorption, transfert électronique ou de composé intermédiaire) relativement faible.

L'examen de la figure n° 3 montre que les courbes intensité-potentiel pour l'hydrogène et pour l'oxygène ont en fait des allures différentes.

En ce qui concerne l'électrode à hydrogène, on sait que la réaction électrochimique est en général rapide sur des électrodes comportant des catalyseurs à base de métaux précieux et la polarisation de l'électrode sera essentiellement due aux deux premières causes.

Pour l'électrode à oxygène (air) on constate tout d'abord que la courbe de polarisation ne démarre pas au potentiel prévu (+ 401 mV/ENH), ce qui laisse prévoir que la polarisation d'activation joue, dans ce cas, de façon importante. En réalité, le mécanisme de processus de réduction de l'oxygène est plus complexe que ne le laisse prévoir la réaction(I-2)(p. ex. réf. 10 et 11). L'apparition de peroxyde d'hydrogène dans la solution électrolytique rend compte d'un schéma consécutif de réaction à partir d'une adsorption moléculaire (p. ex. réf. 12 à 14).

$$O_2\ (ads) + H_2O + 2\ e \rightleftharpoons H\ O_2^- + OH^- \qquad (I\text{-}3)\ E_3^\circ = -\ 76\ mV/ENH$$

$$H\ O_2^- + H_2O + 2\ e \rightleftharpoons 3\ OH^- \qquad (I\text{-}4)\ E_4^\circ = +\ 878\ mV/ENH$$

Seule la réaction(I-3)serait relativement rapide quelle que soit la nature de l'électrode, et elle imposerait par conséquent son potentiel à la réaction globale.

.../...

Les ions HO_2^- formés peuvent en outre être décomposés par action catalytique :

$$HO_2^- \longrightarrow 1/2\ O_2\ (ads) + OH^- \qquad (I\text{-}5)$$

ce qui rend plus positif le potentiel de la réaction (I-3) donné par l'équation de NERNST, quand la concentration d'ion peroxyde diminue.

La polarisation totale (η_T) de l'électrode à oxygène tient compte aussi de la polarisation ohmique (η_Ω) et de la polarisation de concentration (η_c); cette dernière est importante dans le cas d'une alimentation en air (dilution de l'oxygène dans l'azote).

Pour diminuer dans chaque cas l'importance des différentes causes de polarisation, nos électrodes à gaz devront donc :

- permettre l'arrivée ou le départ facile des électrons vers ou depuis les sites catalytiques réactionnels (conductibilité électrique maximale);
- être un ensemble poreux de haute perméabilité aux gaz et de mouillage contrôlé (par ex. réf. 16 à 18) afin d'assurer l'échange triple "gaz réactif- électrolyte-sites catalytiques". En outre, elles devront faciliter l'élimination par diffusion des gaz inertes et des produits de réaction (azote, vapeur d'eau, etc..);
- faciliter le déroulement des réactions électrochimiques en comprenant des quantités suffisantes de catalyseurs activant l'hydrogène ou l'oxygène (15).

4 - Définition de la structure générale de l'électrode étudiée

Les propriétés parfois contradictoires que doit présenter une bonne électrode à gaz sont difficilement compatibles avec une structure unique. Pour pouvoir satisfaire chacune de ces fonctions essentielles (conductrice, catalytique, hydrofuge), nous avons cherché à concevoir une structure d'électrode particulière qui permette de localiser dans une partie distincte de l'électrode chacune de ces fonctions - brevets (19), (20) et (21) -.

Nous sommes ainsi parvenus à un type d'électrode comprenant trois couches distinctes de structure et de fonctions différentes. Ce type d'électrode, schématisé figure n° 4, comprend successivement (en passant du côté électrolyte vers la chambre à gaz) :

- une structure conductrice poreuse. En plus de ses propriétés de conduction électrique, le matériau employé pour la réalisation de cette couche devra également être mouillable par l'électrolyte et résister à la corrosion électrochimique à tous les potentiels pris par l'électrode. La porosité et la taille de pores choisies pour ce milieu devront réaliser le meilleur compromis entre la conduction électronique et la conductivité ionique. Cette couche, faite à base de nickel, sera décrite dans la suite, sous le nom de structure support;
- une structure catalytique poreuse. En plus de ses propriétés catalytiques, le matériau choisi pour réaliser cette couche devra être conducteur pour permettre

... / ...

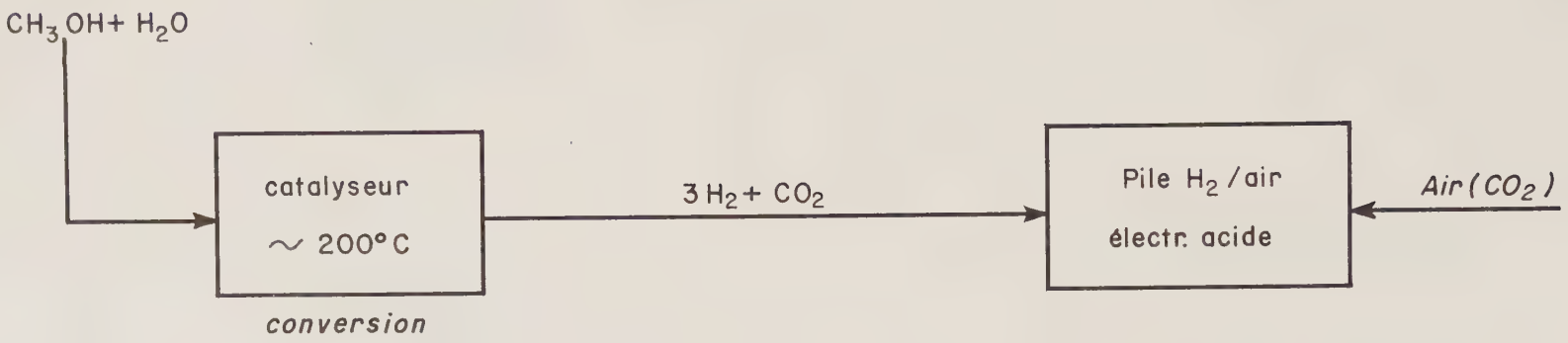
le passage des électrons jusqu'à la couche conductrice, et nous avons retenu des charbons imprégnés de catalyseurs. Afin, à la fois, d'éviter le noyage par l'électrolyte et d'assurer une solidité macanique de l'électrode, un liant, le P.T.F.E. (Teflon), est ajouté au charbon. La figure n° 5 est une représentation plus détaillée de cette structure catalytique.

- Une structure hydrofuge poreuse. Cette structure, obtenue à partir de poudres de polytetrafluorène (P.T.F.E.), devra réaliser un compromis entre une taille de pores suffisamment faible pour retenir la hauteur statique de liquide correspondant au fonctionnement de la pile et suffisamment grande pour ne pas limiter l'accès des gaz par diffusion.

Les problèmes posés par la conception et la réalisation technique de ces trois structures vont être traités successivement dans la suite de ce travail, où nous avons étudié, en particulier, la répercussion des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques physiques demandées aux différentes couches. Nous donnerons ensuite une analyse plus précise de l'influence des paramètres structuraux de l'électrode sur les performances électrochimiques d'anodes et cathodes (en pile et demi-pile) dans différentes conditions d'utilisation (température, pression, pureté des gaz, etc...).

.../...

Schéma de fonctionnement
des piles indirectes à méthanol



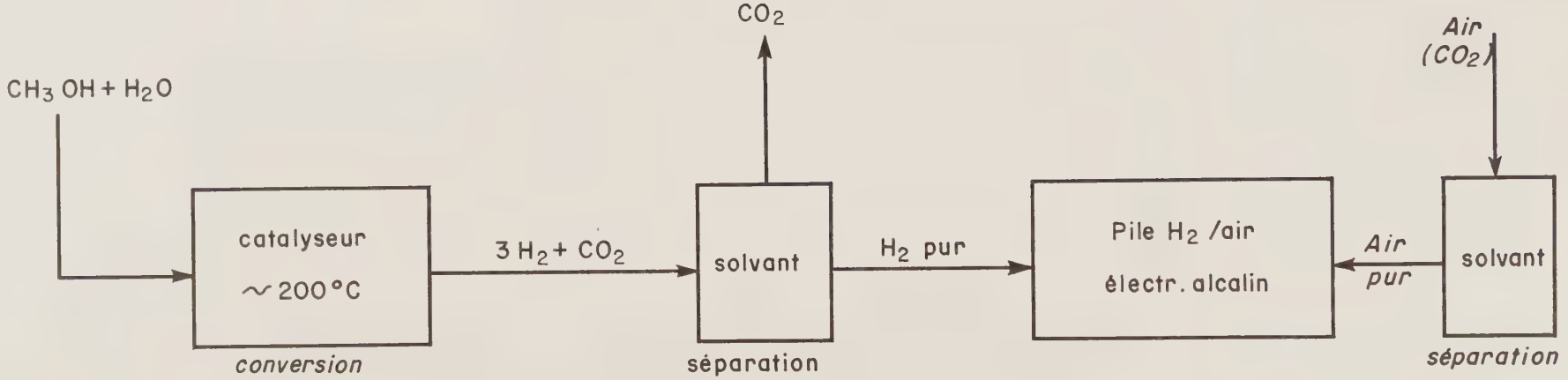
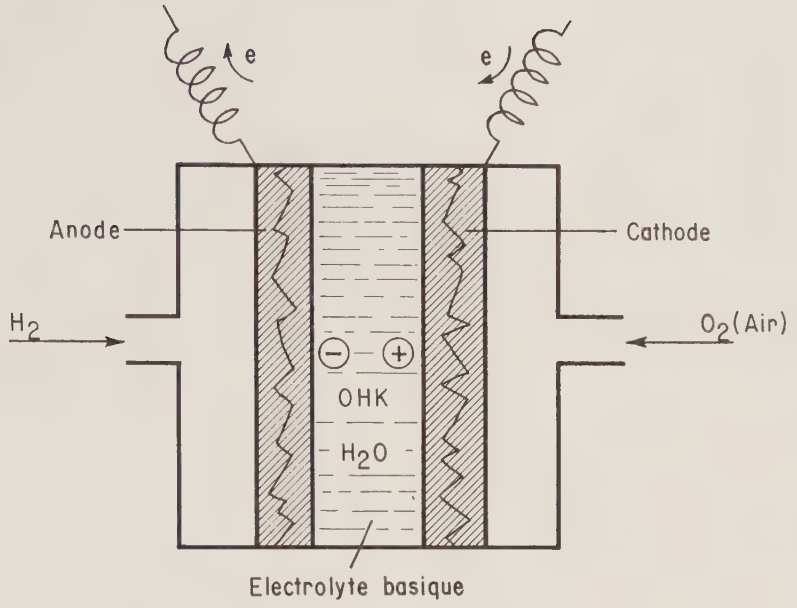


Figure 1



PILE $H_2 - O_2$ (Air)

Anode : $H_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + 2e$

Cathode : $1/2\,O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2\,OH^-$

Réaction globale : $H_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow H_2O$

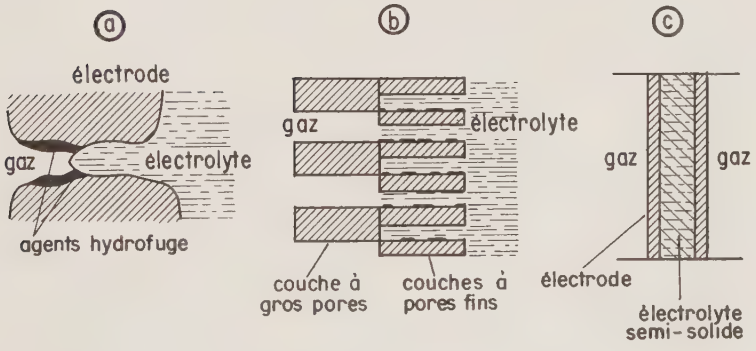


Figure 2

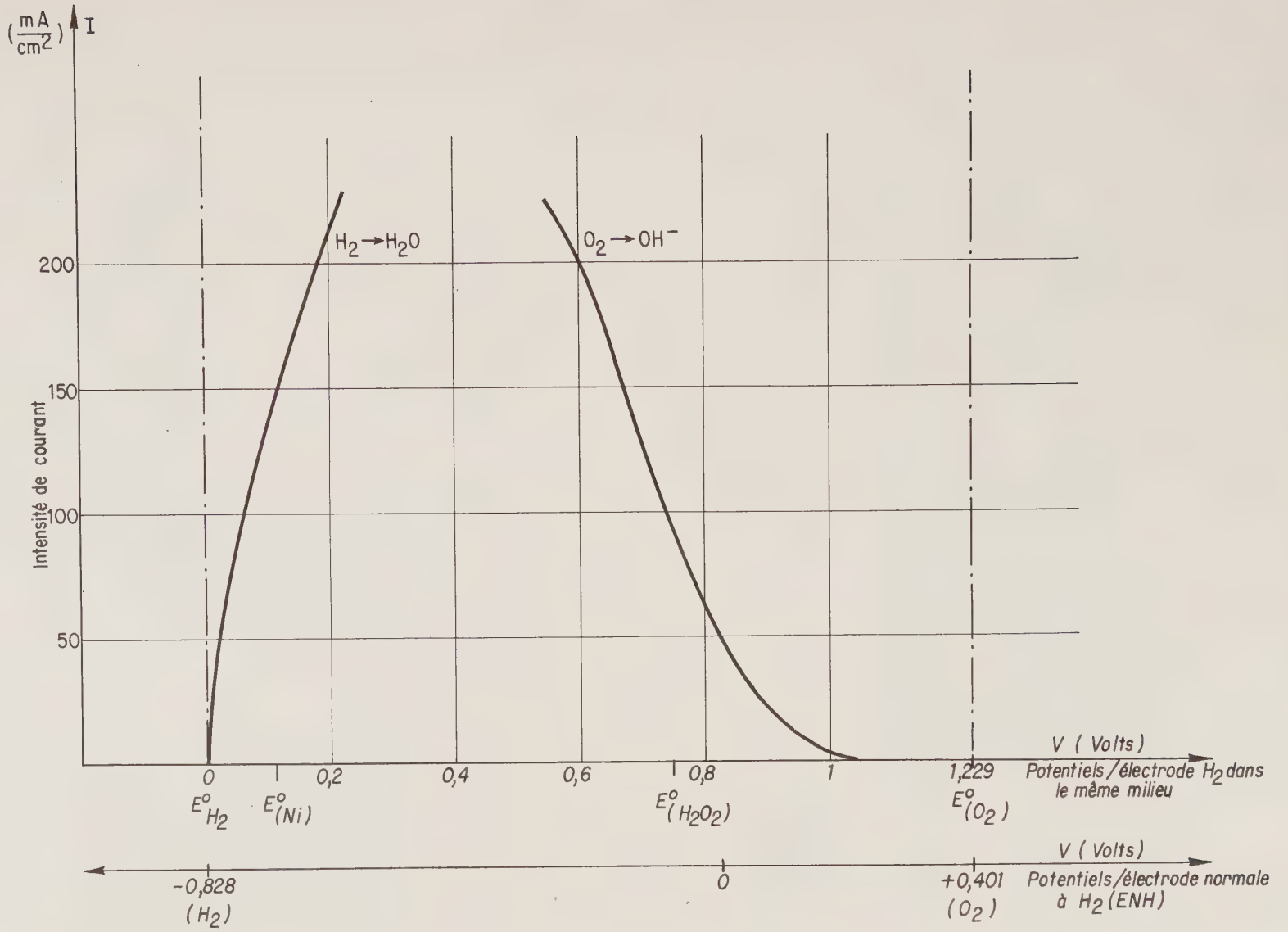


Figure 3 _ Allure générale des courbes intensité - potentiel de l'hydrogène et de l'oxygène.

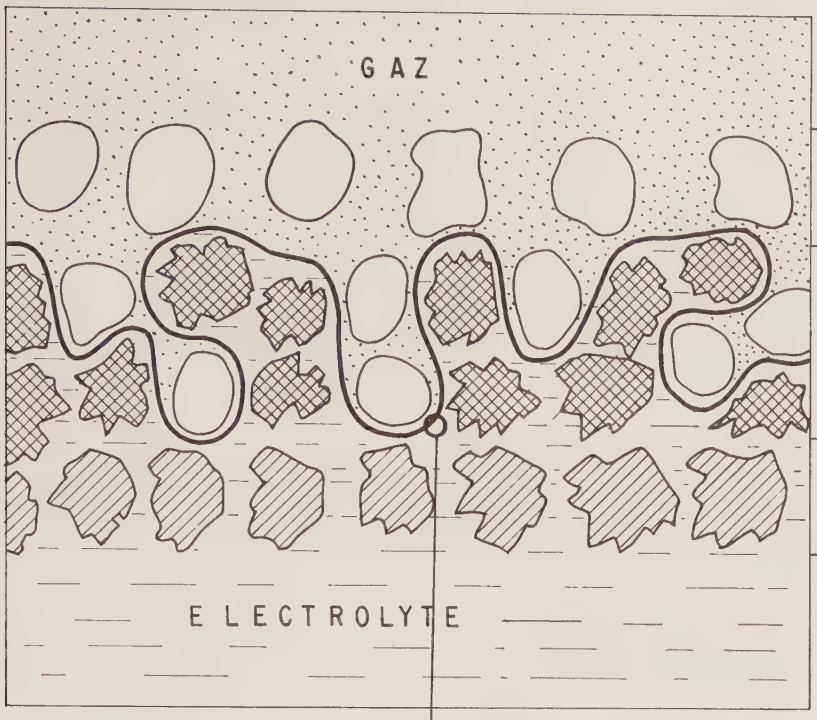


Figure 4 _
Structure générale de l'électrode.

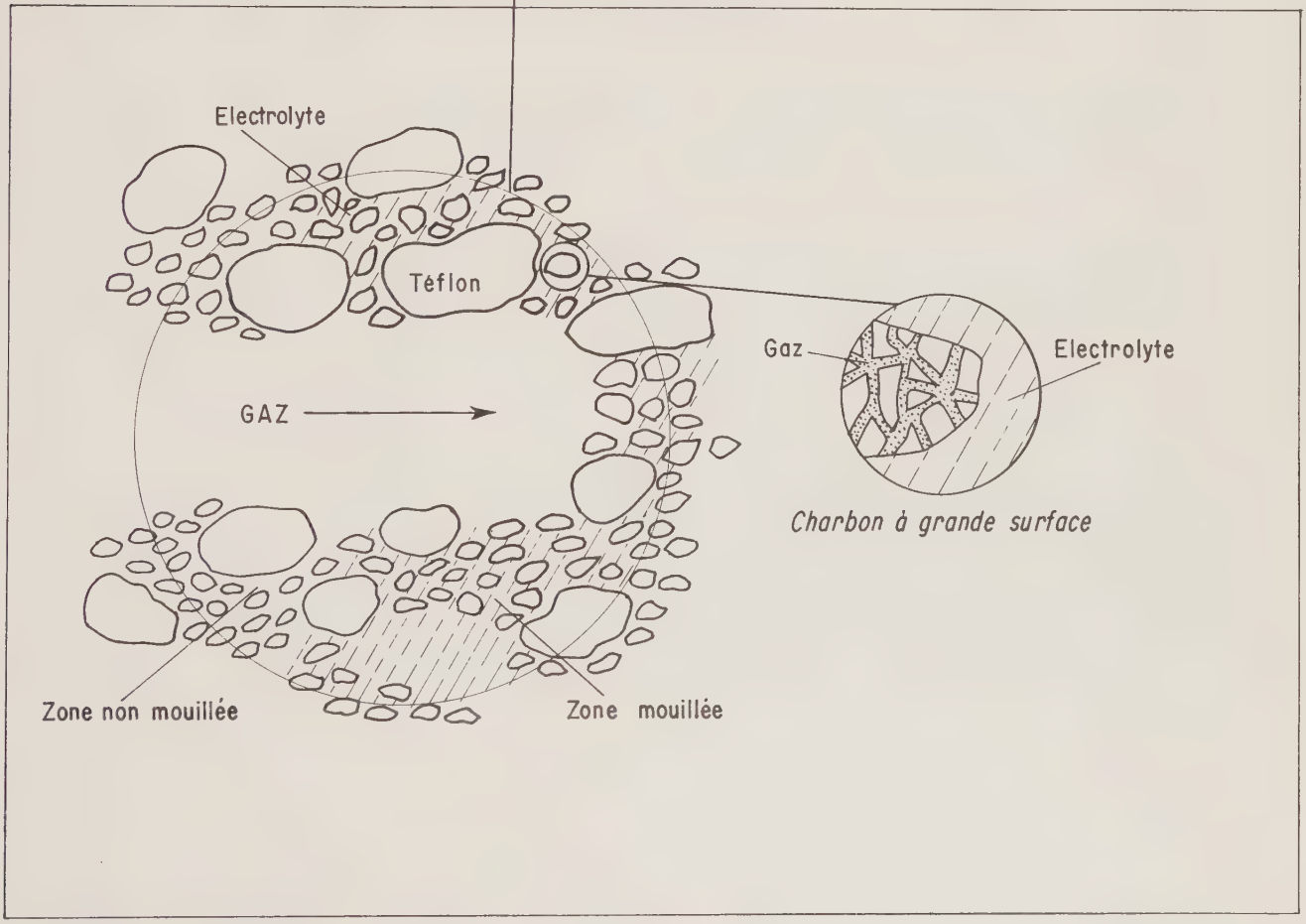


Figure 5 _ Représentation schématique de la structure catalytique.

- II - ETUDE DE LA STRUCTURE SUPPORT

1 - Propriétés exigées du support poreux

La structure poreuse métallique utilisée comme support a pour but essentiel d'assurer la conductibilité électrique de l'électrodeet sa tenue mécanique. En même temps elle doit satisfaire à une série d'autres propriétés (22) telle que faible épaisseur, porosité élevée et grande perméabilité aux liquides , pour permettre un bon passage d'électrolyte vers la zone de réaction (structure catalytique).

Il est évident que les matériaux choisis doivent en outre résister à la corrosion par l'électrolyte et être facile à mettre en oeuvre pour réaliser des structures support poreux à propriétés prédéterminées.

Pour remplir au mieux les conditions parfois contradictoires qui viennent d'être mentionnées, nous avons effectué l'étude systématique des conditions de frittage du nickel et analysé les propriétés des minces feuilles frittées obtenues en fonction des paramètres opératoires.

2 - Examen des principes de réalisation

2.1 - Généralités sur le frittage :

Le terme "frittage" s'applique à tous les procédés qui permettent à une poudre de se transformer en une masse plus compacte après un chauffage à une température suffisante, inférieure toutefois au point de fusion de la substance.

Le frittage, dont il a été fait usage dès l'antiquité, a été pendant très longtemps caractérisé par son empirisme. Les impératifs de qualité, de productivité et de rapidité de mise au point, ont suscité des recherches d'ordre fondamental et technologique qui ont permis peu à peu de formuler des lois ou des règles faisant perdre au frittage cet empirisme.

Les changements géométriques, qui se produisent au cours du frittage à l'intérieur d'un ensemble de particules, sont difficiles à définir ou à prévoir puisqu'ils dépendent en particulier de la forme, de la taille, de la répartition de la taille, et du mode d'empilement des particules. Toutefois un certain nombre de points communs ont pu être mis en évidence. Le début du frittage est caractérisé par l'augmentation des surfaces de contact entre les particules. La formation de ces "ponts" de matière encore appelés "cous" peut engendrer, si elle est accompagnée du rapprochement des centres des particules, un retrait de l'agglomérat.

.../...

Pendant un temps plus ou moins long, les espaces vides ou pores, situés entre les grains, restent en communication. Ultérieurement certains de ces pores disparaissent, les autres se ferment, s'isolent, pour n'être éliminés que progressivement et partiellement, puisque le frittage d'un aggloméré d'une substance divisée pure, ne contenant aucun additif, n'a pas encore permis d'atteindre la densité théorique de la substance.

Le frittage d'une poudre s'accompagne d'une diminution de sa surface spécifique. Aussi les théories du frittage font-elles appel à l'énergie libre superficielle comme un des facteurs déterminant le transport de la matière. Il convient de remarquer que d'autres facteurs peuvent être également incriminés, comme les tensions résiduelles ou contraintes qui sont introduites pendant la compression de la poudre, et la gravité dont le rôle ne peut être négligé pour les poudres non comprimées.

Théoriquement, on peut distinguer (23) dans l'ensemble des phénomènes qui conduisent au frittage d'une poudre, les stades suivants :

- formation des jonctions ou "ponts" entre les particules;
- migration des joints de grains - grossissement des grains;
- rôle des joints de grains - élimination de la porosité.

Nous ne développerons pas ici les principaux mécanismes exigés par chacun de ces stades, ils ont fait l'objet d'assez nombreuses publications (24 à 38).

Ces différents stades de frittage sont représentés sur la figure n° 6. Le transport de matière peut avoir lieu sous l'influence des forces de capillarité (fluage visqueux - figure n° 6 A), sous l'influence du gradient de pression de vapeur dans la phase gazeuse (évaporation - condensation - figure n° 6 B), ou, ce qui est le plus probable, par diffusion en volume, la matière diffusant en gagnant des sites voisins non occupés ou lacunes. Ces lacunes formées à la surface d'un pore peuvent être localisées aussi bien au joint de grains, immédiatement adjacent (figure n° 6 D), qu'à la surface libre de la particule (figure n° 6 C). Les figures n° 6 E et F montrent respectivement le transport de lacunes se faisant dans la masse ou se faisant par diffusion le long des joints de grains.

D'une manière générale, les facteurs qui déterminent la structure des corps frittés sont les suivants (39) :

- la constitution de la poudre de base (grosseur de grains, mode de production, pureté, état superficiel);
- la température de frittage;
- le temps de frittage ;
- l'atmosphère de frittage;

... / ...

Par contre, la pression a une influence secondaire sur la structure, car elle se borne, selon sa valeur, à produire une agglomération plus ou moins dense des particules de poudre.

2.2 - Frittage du nickel ex-carbonyle :

Après cet examen général du mécanisme de frittage, nous résumerons ici les travaux précédemment effectués sur les conditions particulières de frittage pour le matériau que nous allons utiliser : les poudres de nickel ex-carbonyle (40 à 42).

Comme toutes les poudres fines de métaux carbonyle, le nickel ex-carbonyle est thermodynamiquement instable, et les phénomènes secondaires de recristallisation se produisant au sein des particules peuvent s'ajouter à la cristallisation par fusionnement des grains pour donner lieu au phénomène complexe du grossissement de grains. Justement l'expérience montre (40) que le nickel ex-carbonyle a une température de recristallisation inférieure d'environ 200 °C à celle du nickel pur commercial, qui commence d'ordinaire à recristalliser vers 560 °C.

Un accroissement remarquable de la densité a été trouvé après frittage au-dessus de 400 °C pour le nickel ex-carbonyle, ce qui indique une recrudescence subite du retrait qui est sans aucun doute en rapport avec le début du frittage proprement dit. Cette évolution de la densité ou du retrait est largement influencée par la grosseur des grains de la poudre utilisée, les poudres plus fines donnant des contractions plus fortes et plus rapides en raison de plus grandes tensions superficielles.

L'élévation de température amène un accroissement de la dureté Brinell des corps frittés obtenus à basse pression, ce qui correspond à un frittage plus poussé et conduit à une élévation notable de la densité. Cette accélération du frittage est due à l'augmentation des forces d'attraction (rôle des joints de grains) quand la température s'élève, et à des phénomènes de cristallisation. De même, on constate un accroissement important de la résistance à la traction et une notable diminution de la résistance électrique en fonction de la température de frittage, quand elle dépasse 650 °C, en raison sans doute d'une recrudescence du frittage (réduction de la porosité).

L'importance du facteur temps de frittage n'est pas proportionnelle à la durée du séjour à la température de frittage : les effets les plus importants se produisent dès le début du séjour, ce qui donne une certaine latitude pour le temps de séjour à la température de frittage. Par contre une atmosphère de frittage réductrice peut déclancher la formation de vapeur d'eau au cours du frittage, ainsi que des réactions entre le carbone et l'hydrogène dans les poudres métalliques obtenues par le procédé carbonyle. Quand les gaz peuvent s'échapper avant le frittage proprement dit, ils sont sans danger, mais s'ils ne commencent à disparaître qu'à très haute température, ils provoquent souvent l'apparition de soufflures et la désagrégation du corps fritté.

.../...

3 - Méthode de réalisation de la structure support

Le travail, pour obtenir des frittés minces et solides à propriétés prédéterminées, consistera à déposer sur une toile support (minimisant ainsi le phénomène de retrait) une fine couche d'une composition à base de poudre de nickel ex-carbonyle contenant une certaine proportion de liant polymère (devant disparaître avant la température de frittage) et d'eau, à faire un sèchage pour arriver à une préforme, et à consolider cette préforme par divers traitements mécaniques (pressage, calandrage) et thermiques (cuisson) en atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation du métal.

3.1 - Principes de mise en oeuvre :

Nous nous sommes placés d'emblée dans des conditions permettant une transcription immédiate en procédé industriel, en écartant les opérations à caractère artisanal immuable, figure n° 7.

Pour ce faire :

a) nous avons adopté le processus de formage le plus simple et donnant les meilleures garanties de régularité : épandage de la composition à fritter par projection en couches fines, sur supports permanents (toile métallique) ou transitoires (papier), suivant les techniques industrielles des peintures automatiques (43);

b) nous avons utilisé, pour ces compositions à projeter, la suspension dans l'eau de la poudre de nickel, avec des agents stabilisants de suspension. Ces derniers produits, utilisés à très faible dose, remplissent deux fonctions bien définies : celle d'agent de suspension de la poudre métallique pour la mettre en place sous forme de peinture, et celle d'agent espaceur ou agent de liaison transitoire assurant la cohésion des grains avant frittage et l'accroissement de la porosité finale. La porosité est obtenue par un simple mécanisme d'agglomération lors de la projection, sans utilisation d'autre agent porophore.

Nous insisterons sur ce point dans notre mise en oeuvre, car il constitue un élément d'originalité qui a contribué au succès de nos opérations. Nous fabriquons, en fait, des "mousses" consolidées à base de microparticules métalliques. Les préformes résultant de la projection, après séchage et avant consolidation thermique, sont très poreuses, ce qui facilite l'évacuation de l'agent liant et donne, en outre, une très grande latitude de réglage de la porosité par divers traitements ultérieurs.

.../...

3.2 - Choix des matières premières :

3.2.1 - Poudre métallique :

Elle doit présenter :

- une haute pureté indispensable pour éviter des actions secondaires lors du frittage (dislocations) et lors de l'utilisation en piles (couples secondaires parasites);
- une faible densité apparente et une grande surface spécifique indispensable pour obtenir les fortes porosités ;
- un spectre granulométrique resserré et une forme de grains appropriée pour obtenir une porosité régulière.

Toutes ces propriétés se trouvent réunies dans la poudre de nickel obtenue par décomposition thermique du nickel carbonyle $[(CO_4)\ Ni]$. Les différents types de poudre de Ni Mond (International Nickel LtD) utilisés ont les caractéristiques indiquées dans le tableau n° I. Seul le type de poudre 337(G) a été rebelle à la pulvérisation à cause du fort diamètre de particules.

3.2.2 - Toiles métalliques :

Les frittés armés utilisent comme support central des toiles métalliques. Celles-ci apportent une bonne tenue mécanique et une faible résistivité électrique, facilitent les manipulations et la pose des connexions électriques, et surtout permettent d'obtenir une plus grande porosité en éliminant presque le retrait linéaire isotrope pendant le frittage (44).

Les caractéristiques des toiles utilisées sont indiquées sur le tableau n° II. Bien que la mise au point des plaques frittées ait été faite avec des mailles de tissu uni, l'emploi plus récent de métal déployé laminé nous a permis de réduire considérablement l'épaisseur finale de ces plaques.

3.2.3 - Agents stabilisants de suspension :

3.2.3.1 - Agents retenus :

a) Méthocel (hydroxypropyl méthyl cellulose)

Nous avons été amenés à choisir le méthocel comme agent de suspension de la poudre de nickel Mond et en outre, ses qualités d'agent espaceur nous ont beaucoup intéressées pour notre fabrication de structure poreuse.

.../...

Cet agent de transport, utilisé en général comme épaississant des peintures à l'eau, présente l'avantage de donner une émulsion stable avec une viscosité contrôlée.

L'hydroxypropyl méthylcellulose (méthocel) est un dérivé des carbohydratés; il est obtenu par traitement des fibres cellulosiques. Il présente l'inconvénient d'absorber l'humidité et de nécessiter l'observation rigoureuse du mode opératoire pour obtenir des viscosités reproductibles à partir d'un même pourcentage de matière.

Nous avons travaillé avec le méthocel 60 HG 4000 c.p.s. Dow Chemical Cy, qui a les caractéristiques suivantes :

Propriétés : pH neutre
poudre blanche
densité apparente g/cm3 0,30-0,41 pour 4000 c.p.s. de viscosité
température d'inflammabilité 360 °C
viscosité : la variation avec la température à l'état de solution aqueuse à 2 % est indiquée sur la figure n° 8.

b) Carbopol (polymère carboxy-vinylique)

Nous avons utilisé également ce produit, car il est un très bon épaississant de l'eau et permet d'obtenir une viscosité notable à faible concentration (0,5 %) figure n° 8. C'est un agent stabilisant de suspension extrêmement efficace, dont la viscosité est très peu affectée par l'élévation de température , contrairement à la solution de méthocel (2 %), comme le montre la figure n° 8.

Si, a priori, son utilisation est séduisante, les essais thermogravimétriques, qui vont maintenant être exposés, montrent qu'il y a des difficultés avec ce dernier produit.

3.2.3.2 - Examen thermogravimétrique :

Le travail avec une thermobalance MAC BAIN au ressort de quartz, marque S.E.D.E.R.E., nous a permis de déterminer les conditions dans lesquelles les liants évoluent en fonction des atmosphères et des régimes de montée thermique.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement des liants purs (méthocel et carbopol) et ces résultats sont indiqués en figure n° 9. Pour un liant donné (ex-méthocel) la vitesse d'élimination dépend, comme prévu, du régime de chauffe. Toutefois, la décomposition à l'air est pratiquement totale pour le méthocel à partir de 500 °C. Dans le cas du carbopol, il reste même

... / ...

TABLEAU N° I

CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE Ni MOND

Type de poudre		Densité apparente (x)	Diamètre moyen des particules (xx)	Pureté chimique			Surface spécifique	
——	-	gr/cm3	μ	% C	% O	% S	a m2/gr	b m2/gr
100	-	1,6-2,0	3 - 5	0,2	0,1	0,001	0,40	0,15
122	A	2,0-2,5	4 - 7	0,05-0,1	0,1	0,001	0,37	0,13
128	D	2,5-3,0	7 - 9	0,05-0,1	0,1	0,001	0,22	0,08
255	B_1	0,45-0,6	2,6-3,4	0,05-0,15	0,05-0,15	0,001	0,65	0,27
270	B_2	0,6-0,8	2,7-3,5	0,05-0,15	0,05-0,15	0,001	0,55	0,22
287	B	0,8-1,0	2,9-3,6	0,05-0,15	0,05-0,15	0,001	0,51	0,11
337	G	3,5-4,0	$\leq$ 45	0,1	0,25	0,001	-	-

(x) - Déterminée par la méthode volumétrique SCOLT

(xx) - Déterminé par la méthode FISHER

a - Déterminée par la méthode d'adsorption d'azote

b - Déterminée par la méthode de perméabilité de gaz

TABLEAU N° II

CARACTERISTIQUES DES TOILES METALLIQUES

METAL DEPLOYE LAMINE				
N° de maille	Epaisseur	Transparence optique	Poids	
			Ni	Inox
(x)	(mm)	(%)	(kg/m2)	(kg/m2)
18.600	0,030	52	0,117	0,103
48.000	0,045	40	0,203	0,179
MAILLE TISSU UNI				
N° de toile	Diamètre de fils	Surface utile de tamis	Poids	
			Ni	Inox
(xx)	(mm)	(%)	(kg/m2)	(kg/m2)
300	0,035/0,04	36	0,247	0,218
	0,04/0,045	30	0,312	0,275

(x) - N° de maille au dm^2

(xx) - N° de maille dans un pouce métrique (27,777 mm).

à 750 °C un résidu variable selon les expériences mais compris entre 10 et 15 %. Ce dernier résultat nous a conduit à retenir le premier liant (méthocel) comme agent stabilisant de suspension.

En utilisant un mélange d'enduction (solution aqueuse de méthocel avec poudre de Ni Mond), nous avons effectué des expériences complémentaires pour suivre la décomposition thermique en présence d'atmosphères identiques à celles qui seront utilisées lors du frittage des plaques. Un certain nombre d'essais effectués est reproduit dans la figure n° 10. On constate tout d'abord l'influence du degré d'humidité des échantillons (sèchés préalablement à l'air à 30 °C pendant 4 heures). A partir de 100 °C, il y a un palier assez net pour les différentes atmosphères réductrices étudiées, qui se prolonge à plus de 170 °C selon le pourcentage d'azote présent (par exemple 170 °C pour H_2 pur et 270 °C pour H_2 (2 %). Ce palier est suivi d'une série de plateaux de décomposition plus ou moins décalée selon la teneur en hydrogène, avec des limites bien déterminées (par exemple H_2 pur 8,7 % de perte à 290 °C et H_2 - 2 % - et 7,4 % de perte à 360 °C).

On remarque que la perte totale de poids est liée étroitement à l'atmosphère réductrice utilisée, cela dit l'intérêt pour une atmosphère fortement hydrogènée.

3.3 - Suite des opérations :

Le diagramme de procédés de frittage de nickel donné en figure n° 7 illustre les opérations nécéssaires pour la réalisation de la structure support. Les séquences opératoires se rapportent à des solutions que nos moyens techniques de laboratoire nous ont permis d'essayer.

Nous avons choisi de préférence pour la séquence d'enduction le procédé par pulvérisation ; nous n'avons eu recours à un appareil à râcle en couche mince, (utilisé pour la chromatographie sur plaques) que très rarement, pour des compositions rebelles à la pulvérisation.

Le procédé par pulvérisation comporte deux atouts techniques précieux : il permet le réglage relativement aisé d'enductions régulières en très minces épaisseurs; les fines particules projetées sur le support se disposent suivant une structure très aérée et permettent d'obtenir des préformes à porosité très élevée (70 - 80 %); cette porosité peut se maintenir en majeure partie lors des traitements de frittage ultérieurs, ou être réduite à volonté par compactage mécanique. Les photos n° 1 et 2 montrent respectivement l'appareil de pulvérisation pneumatique élaboré au laboratoire des piles à combustible de l'I.F.P. (46) et le pistolet à pointeau type KREMLIN Y 2 adapté, qui nous ont permis d'effectuer l'enduction.

.../...

Un cycle général température-temps de cuisson en atmosphère d'azote hydrogèné (50 % H_2) est représenté dans la figure n° 11 pour quatre positions différentes de thermocouples dans la caisse d'inconel parallèlement au programme affiché au four. Ce programme, qui répond aux résultats précédents de l'examen thermogravimétrique, a une durée totale de 6 heures et présente un premier palier de 2 heures à 350 °C et un deuxième de 30 minutes à 810 °C, suivi d'un refroidissement rapide. Pour les positions 2 et 3 il n'y a presque pas d'écart de température avec le programme affiché tandis que, pour les positions 1 et 4, on constate un écart de 17 à 35 °C selon les paliers. Cela nous a obligé à positionner les échantillons aux endroits convenables. La température de frittage, qui est définie par la hauteur du deuxième palier, a une grande influence sur les caractéristiques physiques du produit fini (cf. 5).

Nous ne développerons pas ici la métrologie des paramètres opératoires sur laquelle nous avons axé l'étude de reproductibilité des opérations indiquées figure n° 7. Cette étude et le contrôle des différentes opérations ont fait l'objet d'une publication séparée (45).

4 - Caractérisation de la structure

La géométrie de la structure poreuse support conditionne son comportement et toutes les propriétés qui lui sont demandées dans la constitution de l'ensemble de l'électrode. La difficulté réside en général dans la complexité des relations entre les paramètres mesurables et la géométrie du solide. Afin de mieux connaître la géométrie des frittés de nickel, nous avons fait tout d'abord une étude qualitative qui a comporté l'examen métallographique des différents échantillons. Ensuite, par une étude quantitative, nous avons déterminé les principaux paramètres caractéristiques (grandeurs intrinsèques et fonctionnelles).

4.1 - Examen métallographique :

Les échantillons des frittés de nickel, placés sous un angle de 45° et préparés selon la technique habituelle de polissage en métallurgie, ont été soumis à l'étude microcospique avec des agrandissements de 200 et 500 fois.

Les micrographies de la planche n° 1 nous permettent de connaître l'état de cohérence existant entre les grains des matériaux (Ni type 255) et la toile métallique (tissu uni). Les échantillons ont subi le même cycle de cuisson (800 °C - 30 min), dans la même atmosphère (50 % H_2), mais avec des traitements préalables différents. Les n° 1 (A et B) correspondent à un échantillon non compacté ; nous constatons que l'enduction n'a pas bien pénétré dans les mailles. Les n° 2 (A et B), correspondent à un échantillon compacté par calandrage (avant cuisson) : les mailles sont plus remplies mais il subsiste une hétérogénéité assez grande dans la distribution des vides et pleins (n° 2 B). Les n° 3 (A et B) correspondent à un échantillon compacté sous une pression de 50 kg/cm2 (avant cuisson) : les mailles sont encore mieux remplies et la distribution de matière est assez uniforme (n° 3 B).

... / ...

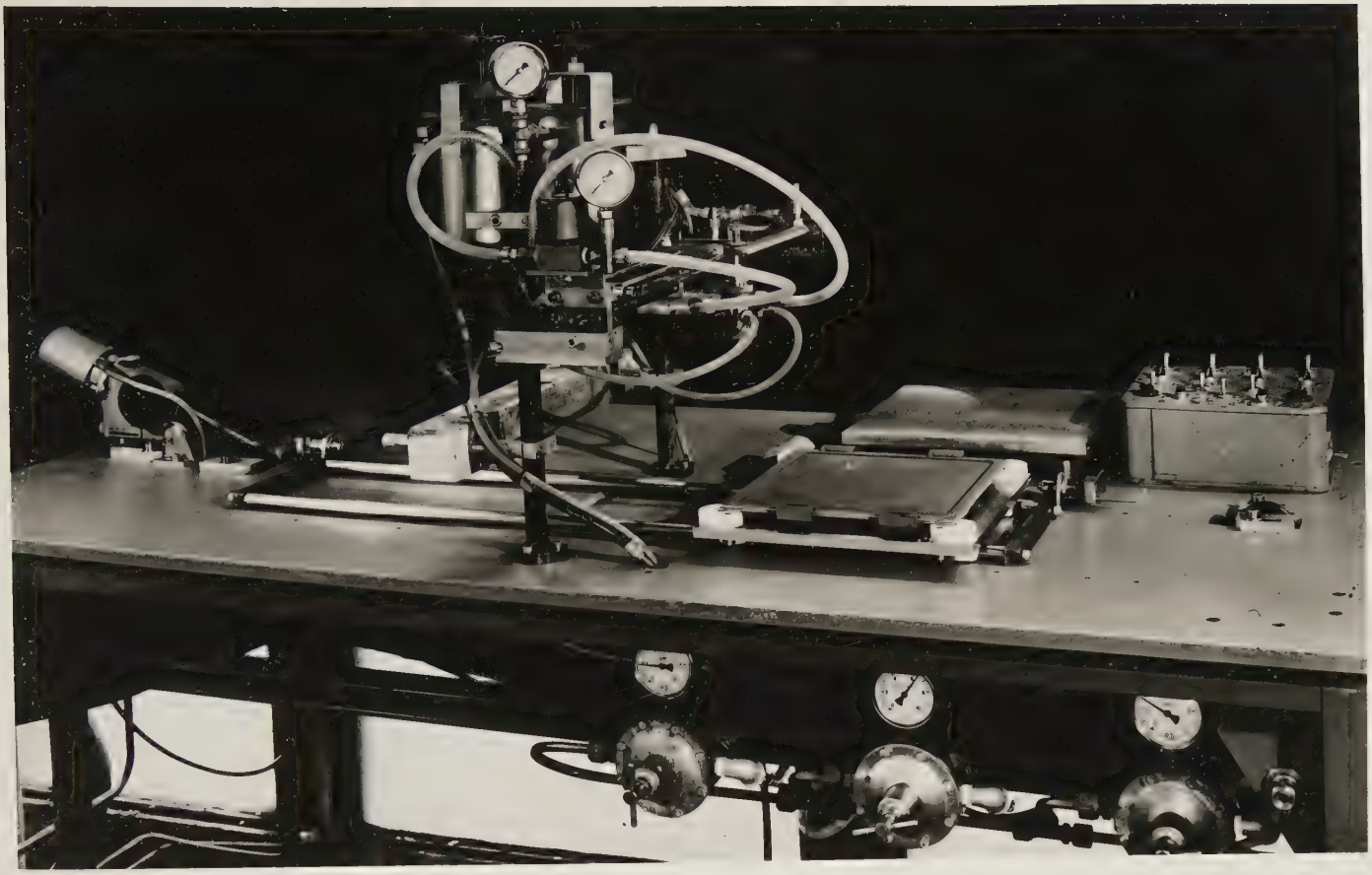


Photo n° 1

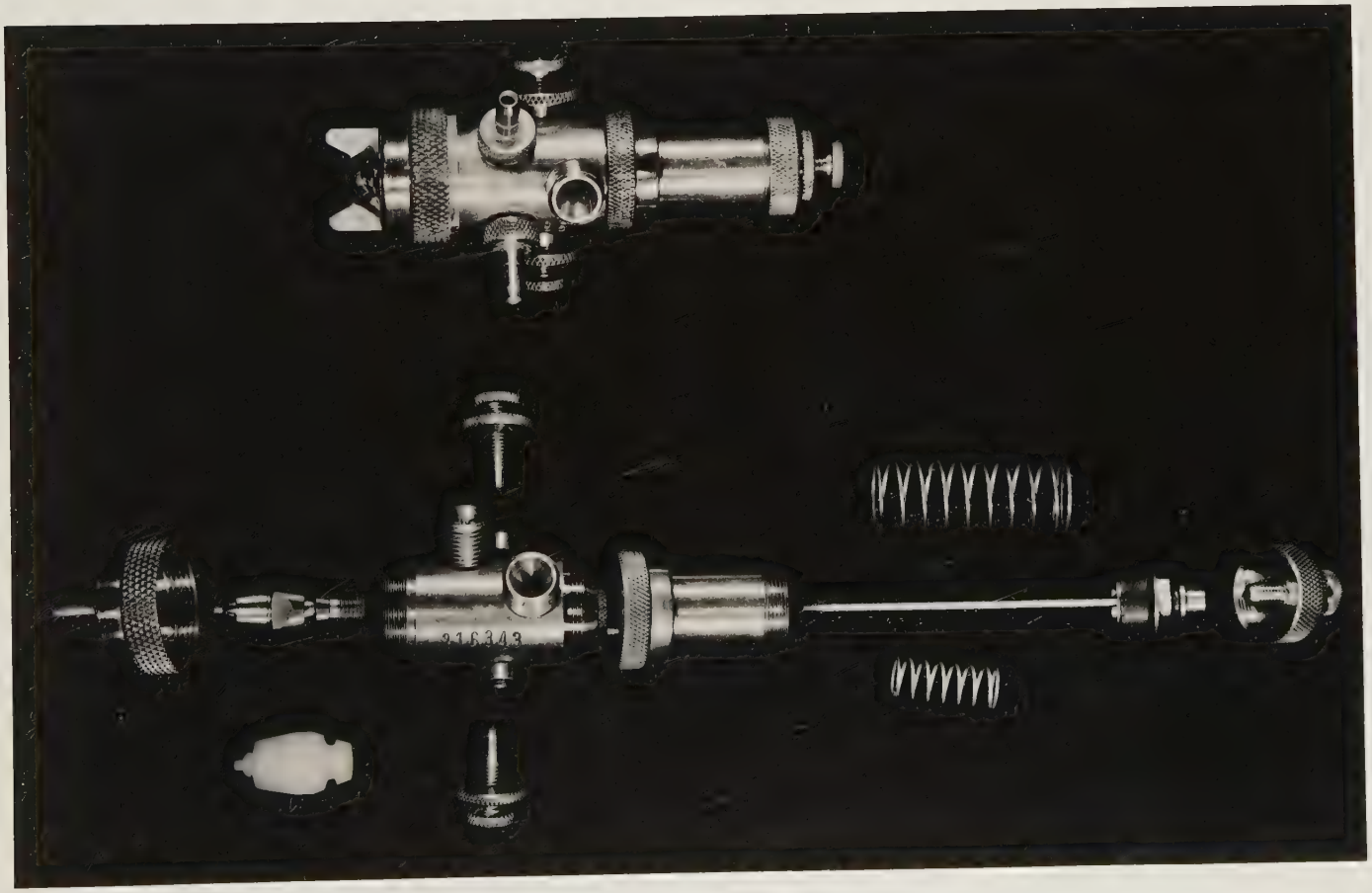
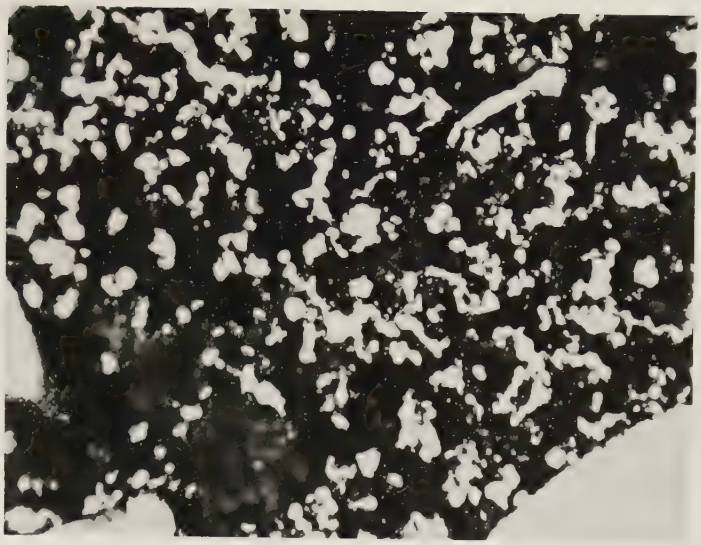


Photo n° 2

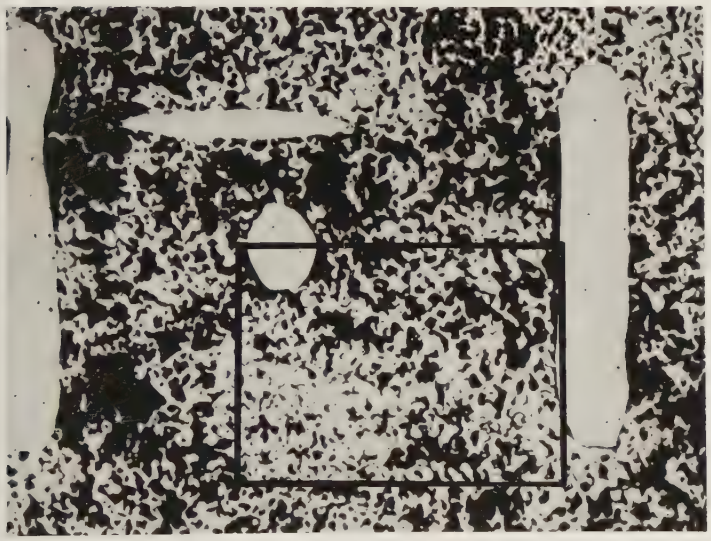
Cliché n° 66-09-27-07
Division Documentation Informatique
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
service cartographie

Cliché n° 66-09-27-06
Division Documentation Informatique
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
service cartographie

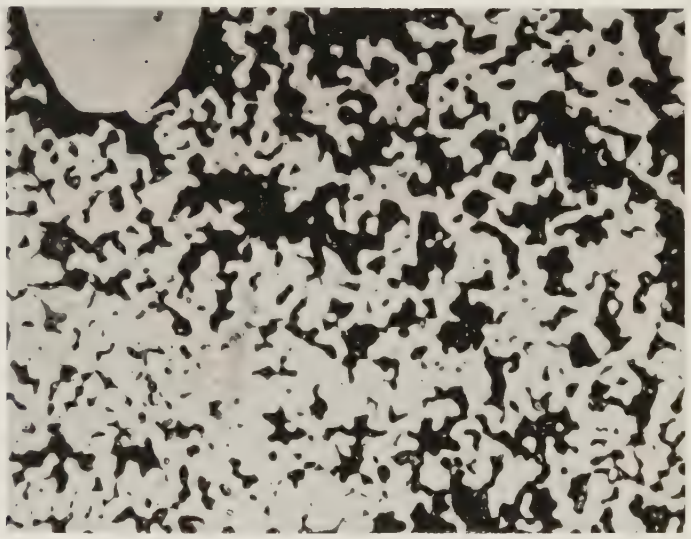
N° 1-A - Fritté non compacté (x 200)



N° 1-B - Fritté non compacté (x 500)

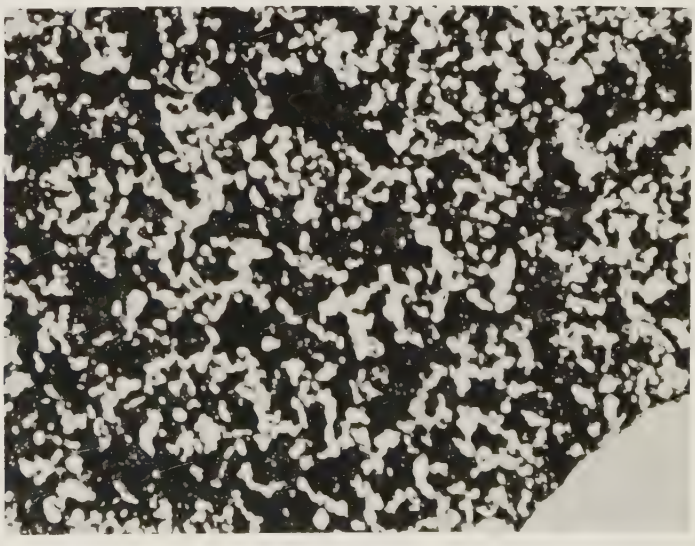


N° 2-A - Compacté à la calandre et fritté (x 200)



N° 2-B - Compacté à la calandre et fritté (x 500)

N° 3-A - Compacté à 50kg/cm^2 et fritté (x 200)



N° 3-B - Compacté à 50kg/cm^2 et fritté (x 500)

PLANCHE N° 1 : ETAT DE COHERENCE ENTRE GRAINS ET TOILE METALLIQUE DANS LES PLAQUES

Dans la planche n° 2, les micrographies n° 4 - 5 et 6 (agrandissement 500) correspondent à des échantillons d'une même plaque enduite (avec Ni type 255), compactée sous une pression de 150 kg/cm2 (avant cuisson) et ayant subi respectivement des températures de frittage de 700, 800 et 900 °C sous atmosphère de 50 % H_2.

On met ici en évidence l'état de cohésion entre grains, lequel est renforcé quand la température augmente. Les gros pores observés dans les micrographies ne sont pas continus puisqu'ils n'apparaissent pas lors de l'examen au porosimètre à mercure; il s'agit donc de défauts de polissage.

Les micrographies n° 7, 8 et 9 (agrandissement 500) correspondent respectivement aux plaques faites avec les Ni types 255, 122 et 128 qui ont été compactés sous une pression de 50 kg/cm2 (avant cuisson) et ont subi le même cycle de cuisson (750 °C - 6 heures) sous atmosphère d'hydrogène pur. On constate que les formes de grains et des pores sont assez différentes, mais en correspondance avec les valeurs données au tableau n° I. Les grains très irréguliers et légers du Ni type 255 sont davantage influencés par les tensions superficielles que les particules plus arrondies et lourdes du type 122,ce qui explique la cohésion plus forte dans l'échantillon n° 7 par rapport au n° 8. L'échantillon n° 9 correspond à une poudre très lourde et de gros diamètre moyen de particules où le compactage préalable a une forte influence sur la cohésion des grains.

4.2 - Détermination des paramètres caractéristiques :

Les grandeurs pouvant caractériser une paroi métallique frittée sont celles habituellement utilisées pour les solides poreux (47 - 48), et elles représentent également les paramètres essentiels de définition des milieux poreux destinés à la filtration.

Ces paramètres sont en fait très nombreux et pour les déterminer il faut mettre en oeuvre différentes techniques expérimentales. Pour notre part, nous avons eu recours aux mesures suivantes :

4.2.1 - Porosimétrie à mercure

Nous avons utilisé le porosimètre à mercure CARLO ERBA modèle A6/65 Cet appareil permet de déterminer les paramètres suivants (49 -50) :

- porosité (ε) et distribution du diamètre des pores

on sait que la porosité (ε) d'un milieu poreux est le rapport entre le volume total (V) des pores contenus dans la paroi et le volume apparent de cette paroi (V_{ap})

$$\varepsilon = \frac{V}{V_{ap}} \qquad \text{(II-1)}$$

Ce volume total (V) des pores est celui qui correspond au mercure ayant pénétré dans la structure poreuse sous une pression suffisamment grande ($\geq$1000 kg/cm2).

.../...

Pour obtenir la distribution du diamètre des pores on procède par élévation progressive de la pression au mercure. Lorsque la pression augmente de p à $p + \Delta p$, l'échantillon absorbe un volume ΔV de mercure qui correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre r et $r - \Delta r$

$$\Delta r = \frac{2 \gamma \cos \theta . \Delta p}{p^2} \qquad \text{(II-2)}$$

Pour un intervalle de pression donnée Δp, plus ΔV est grand, plus le volume des pores de rayon compris entre r et $r - \Delta r$ est important. On peut ainsi obtenir la répartition des volumes des pores en fonction de leur rayon.

L'application de (II-2) implique la connaissance de γ et θ. Leurs valeurs sont :

- γ = 480 dynes/cm (valeur généralement adoptée pour le mercure à 20 °C)
- θ = 140 ° valeur quelque peu contestée. WALKER et RUSINKO (51) prennent comme valeur de θ = 130°. De leur côté, DRAKE et RITTER (50) et CARMAN (52) adoptent la valeur moyenne de 140°.

- Surface spécifique (S)

En appliquant la méthode de ROOTARE et PRENZLOW (53) on peut également obtenir la surface spécifique des frittés de nickel.

Cette surface spécifique (S) est déterminée par intégration graphique à partir de la courbe des volumes poreux cumulés en fonction de la pression appliquée. Dans notre cas :

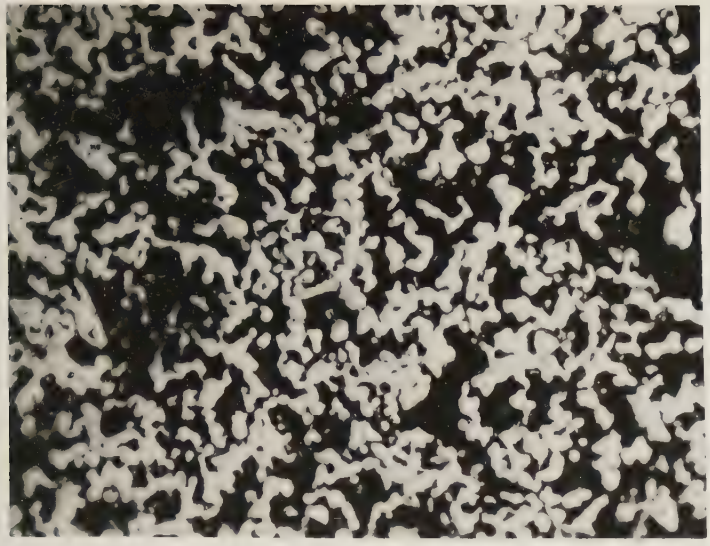
$$\left(\frac{m^2}{gr}\right) S = \frac{0,3204}{m} \int_0^{Vmax} P.dV \qquad \text{(II-3)}$$

où m(gr) représente la masse de l'échantillon.

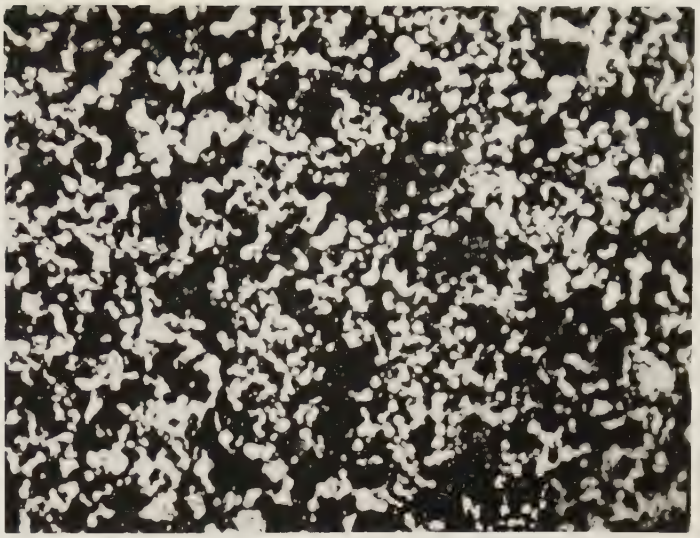
4.2.2 - Perméabilité aux fluides

Alors que la méthode précédente fait appel à des mesures d'état d'équilibre, l'étude des perméabilités relève de phénomènes dynamiques. La loi de DARCY est à la base des calculs de perméabilité.

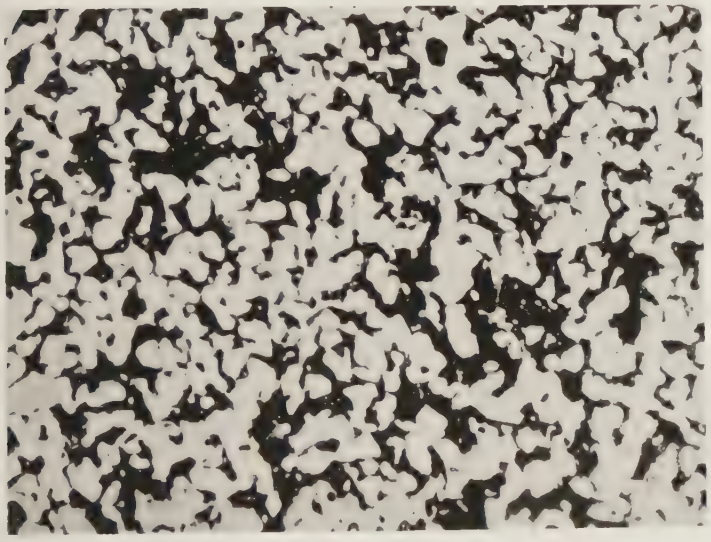
... / ...



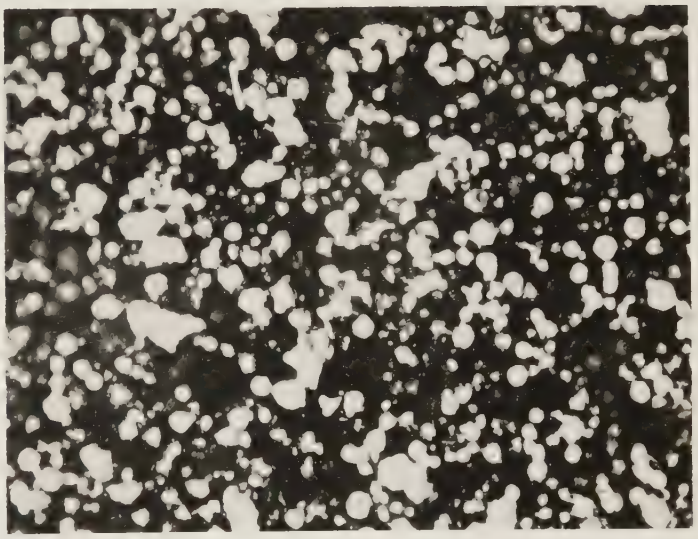
N° 4 - Ni type 255:150kg/cm^2 et 700°C



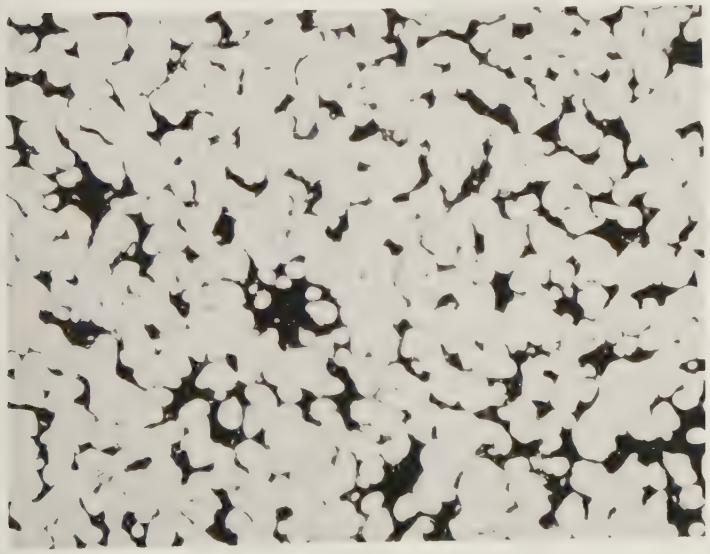
N° 7 - Ni type 255:50kg/cm^2 et 750°C



N° 5 - Ni type 255:150kg/cm^2 et 800°C



N° 8 - Ni type 122:50 kg/cm^2 et 750°C



N° 6 - Ni type 255:150 kg/cm^{2}et 900°C

N° 9 - Ni type 128:50 kg/cm^2 et 750°C

PLANCHE N° 2 : MICROGRAPHIES (x 500) DE PLAQUES FRITTEES A DIFFERENTES TEMPERATURES ET POUR DIVERS TYPES DE POUDRES DE Ni

Dans une cellule de perméabilité classique et pour un fluide traversant un milieu poreux, on peut mesurer d'une manière simple, la perte de charge et le débit de fluide, mais quand on veut en déduire les caractéristiques du milieu poreux, l'analyse est souvent difficile. Nous avons pour notre part déterminé les paramètres suivants :

- <u>diamètre moyen des pores</u> (bulloscopie) (d_m)

La méthode de "bulloscopie",qui est d'une mise en oeuvre aisée, reproductible et d'application générale, consiste à imprégner totalement la paroi filtrante d'un liquide mouillant parfaitement le solide . On applique sur une face de la paroi une pression croissante de gaz destinée à déboucher progressivement les pores, on note les pressions :

. des premières bulles
. de bullage généralisé.

A partir du principe de WASHBURN (49), on arrive à l'équation capillaire suivante :

$$P_c = \frac{4\,\gamma_{lv}\cos\theta}{d_m} \quad \text{d'où} \quad d_m = \frac{4\,\gamma_{lv}\cos\theta}{P_c}\,(\mu) \qquad \text{(II-4)}$$

où d_m : diamètre moyen des pores

γ_{lv} : tension interfaciale liquide-gaz (ex. Alcool/Air)

$\cos\theta$: 1 (mouillage parfait)

P_c : pression capillaire correspondant au bullage généralisé.

Il faut noter que cette mesure ne donne que les diamètres des pores traversant la paroi; elle est donc valable pour la caractérisation des propriétés filtrantes.

- <u>Coefficient de perméabilité de DARCY</u> (P_o)

Nous réalisons l'écoulement du gaz (air) dans un domaine de débit et de pression qui correspond à un régime intermédiaire entre les régimes laminaire et turbulent. En portant la valeur de l'inverse de la perméabilité($\frac{1}{P}$) en fonction de (v) vitesse du gaz mesurée à l'aval, on obtient pratiquement une droite représentant l'équation :

$$\frac{1}{P} = \frac{p\left(1 + \frac{\Delta p}{2p_2}\right)}{L\,\eta\,v} = \alpha + \beta\,\frac{\rho}{\eta}\,v \qquad \text{(II-5)}$$

.../...

où p_2 : pression mesurée à l'aval

Δp : perte de charge

L : épaisseur de l'échantillon

η : viscosité dynamique du gaz

ρ : densité du gaz

Les paramètres α et β sont donnés par les relations suivantes :

$$(\frac{1}{\mu^2})\ \alpha = \frac{1}{Po} = K\, S_o^2\ \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \qquad \text{(II-6)}$$

$$\beta = BS_o\ \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2}$$

où S_o : surface spécifique équivalente du milieu poreux (rapportée au volume du solide)

K : est la constante de KOZENY, dont la valeur dépend de la forme des grains. Nous la prenons égale à 4,5,(ce qui correspond à un empilement de grains sphériques)

B : est la constante de BURKE-PLUMMER, dont la valeur varie suivant la forme des pores; souvent on adopte une valeur moyenne égale à 0,3.

Le coefficient de perméabilité Po ($\alpha = \frac{1}{Po}$) est obtenu par extrapolation à v = 0.

- Surface spécifique équivalente (S_o)

D'après la formule de KOZENY CARMAN, (II-6), et connaissant le coefficient de perméabilité P_o et la porosité (ε) on obtient :

$$S_o^2 = \frac{1}{KP_o}\ \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \qquad \text{(II-7)}$$

d'où $S_o\ (\frac{1}{\mu})$

- Diamètre capillaire des pores (de) (isoperméabilité)

Si l'espace des pores, réparti de façon isotrope et au hasard, est pris équivalent à un faisceau de capillaires de diamètres uniformes on obtient d'après DUPUIT (54) :

$$de^2 = \frac{32\ Po}{\varepsilon} \qquad \text{ou de} = 4\sqrt{\frac{2}{\varepsilon\alpha}} \quad (\mu) \qquad \text{(II-8)}$$

... / ...

- Diamètre hydraulique des pores (δ)

Le rayon hydraulique (m) se définit comme :

$$m = \frac{\text{aire de section droite normale à l'écoulement}}{\text{périmètre mouillé}}$$

ce qui correspond pour un milieu poreux (55)à

$$m = \frac{\varepsilon}{S_o\ (1 - \varepsilon)}$$

Pour un tuyau de section droite uniforme on peut également écrire, d'après CARMAN (52)

$$m = \frac{\text{volume rempli de fluide}}{\text{surface mouillée}} = \frac{\pi . \delta^2 L}{4\pi . \delta . L} = \frac{\delta}{4}$$

alors on a (μ) $\delta = \frac{4\varepsilon}{S_o\ (1 - \varepsilon)}$ (II-9)

Cette expression permet de calculer le diamètre hydraulique des pores (valeur moyenne) d'un milieu poreux à partir de la porosité et de la surface spécifique en admettant l'assimilation du milieu étudié à un réseau de capillaires.

- Coefficient d'efficacité du filtre (Z)

Nous caractériserons le support poreux en tant que matériau filtrant par un seul nombre, le coefficient d'éfficacité du filtre (Z). Pour cela nous considérons uniquement sa perméabilité (P_o) et son diamètre moyen de pores (d_m) obtenus par bulloscopie. On obtient :

$$Z = \frac{P_o}{dm^2} \qquad \text{(II-10)}$$

4.2.3 - Résistivité électrique (R_s) et (ρ)

C'est pour nous une caractéristique importante de la structure poreuse employée à la fois comme support mécanique et comme collecteur de courant.

Avec un ohmmètre modèle R. 100 (Sté Electronique et Nucléaire) nous avons mesuré la résistivité surfacique (R_s) sur des bandes de Ni fritté de 1 cm de largeur et de 5 cm de longueur sans tenir compte de l'épaisseur propre de l'échantillon. Nous avons aussi calculé la résistivité(ρ) qui résulte de la prise en considération de l'épaisseur propre de la bande : ($\mu\Omega$. cm)

$$\rho = R_s \times L \qquad \text{(II-11)}$$

... / ...

4.2.4 - Angle de pliage (φ)

La souplesse mécanique est une caractéristique importante de la paroi poreuse.

Nous n'avons pas mesuré les caractéristiques de traction ou de flexion (charge de rupture et déformation); cependant, nous avons étudié le comportement au pliage en déterminant l'angle maximum de pliage sans fissures visibles.

Un "pliomètre" original a été réalisé en s'inspirant des normes de pliage de tôles(voir photo n° 3). La bande échantillon de largeur 25 mm est immobilisée sur une partie de sa longueur dans une gouttière, son extrêmité libre est rabattue par une règlette plane autour d'un mandrin calibré de rayon 1mm. L'angle d'apparition de la première fissure visible est repéré par le tambour solidaire de la règlette. Les mesures sont reproductibles à 5° près.

5 - INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES CARACTERISTIQUES

Les principaux paramètres opératoires retenus pour leur forte influence sur les caractéristiques des plaques de nickel fritté sont :

- granulométrie des poudres de Ni Mond
- pression et compactage
- température de frittage.

Pour étudier leurs influences respectives nous avons utilisé des toiles métalliques de tissus unis, la cuisson étant toujours faite en atmosphère d'hydrogène à 50 % avec un temps de frittage (temps du deuxième palier) de 30 minutes.

5.1 - Granulométrie des poudres :

Bien que le phénomène du retrait par frittage soit très important dans les poudres de Ni types 255 - 270 et 287 (environ 30 %), tandis que pour le type 128 il est inférieur à 5 %, nous ne nous attacherons pas à ce phénomène qui est réduit considérablement par la toile métallique incorporée dans les plaques frittées étudiées.

Dans les mêmes conditions de frittage (750 °C - sans compactage) nous trouvons dans la figure n° 12 des courbes cummulatives de la porosité accessible en fonction des diamètres de pores pour différentes poudres du tableau n° I. On constate tout d'abord qu'il y a deux groupes de distribution bien définis, un groupe supérieur appartenant aux poudres de densité apparente inférieure à 1 gr/cm3 et un autre groupe pour les poudres plus lourdes. Les cas extrêmes sont donnés par le type 255 avec une porosité de 80 % tandis qu'elle est seulement de 55 % pour le type 128.

... / ...

Photo n° 3

CNRS n° 66-11-17-03

Il faut remarquer que pour toutes les poudres la presque totalité du volume poreux est comprise entre 1 et 30 μ de diamètre de pores, c'est-à-dire que la microporosité est négligeable. On remarque d'autre part sur certaines des courbes de la figure 12 la présence de pores relativement gros (diamètre $> 20\mu$) ce qui risque d'être gênant pour la réalisation ultérieure des électrodes (bullage). Il va donc être nécessaire de chercher à réduire les gros pores par compactage préalable.

L'étape de compactage amène des modifications importantes dans les caractéristiques des frittés. Dans la figure n° 13 nous trouvons ces influences sur la porosité (ε) et le volume poreux total (V) pour les poudres 255 et 128 frittées à 750 °C. On constate que ε et V varient davantage dans le premier type, ce qui nous permet d'envisager la réalisation de plaques de différentes caractéristiques prédéterminées.

Les figures N° 14 et 15 correspondent à des répartitions de pores déterminées par porosimétrie au Hg et par bulloscopie à l'alcool/air, de plaques de Ni type 255 et 128 frittées à 750 °C avec 50 kg/cm2 de compactage préalable.

Nous constatons que le spectre de porosité (figure n° 14) du type 255 est plus resserré autour d'un diamètre de 11,5 μ que celui du type 128, lequel présente un deuxième pic signalant la fréquence maximale d'une série de canaux de diamètre de l'ordre de 30 μ, c'est-à-dire que la distribution de pores est plus uniforme dans le type 255.

La figure n° 15 nous permet de catactériser les propriétés filtrantes de nos plaques de Ni types 255 et 128; elle a une double échelle pression (p) diamètre (ϕ) pour connaître les diamètres des pores au travers de la paroi, lesquels sont de plus grande taille dans le type 128.

Nous avons finalement choisi la poudre type 255 pour la réalisation de frittés de nickel de caractéristiques prédéterminées en raison de la facilité de mise en oeuvre de cette poudre et des avantages qui se dégagent du tableau n° III.

... / ...

TABLEAU N° III

CARACTERISTIQUES DE FRITTES (750°C, SANS COMPACTAGE)
POUR DIFFERENTS TYPES DE POUDRES

Type de poudre		Masse surfacique équiv.	S	ϵ	V	dm	Po	ρ
-	-	mg/cm^2	dm^2/g	%	$cm^3/100g$	μ	μ^2	$\mu\Omega cm$
122	A	87	9,31	60	22,6	10,3	0,65	65
128	D	95	5,06	55	18,5	14,8	0,98	71
255	B	60	13,8	80	35,5	12,5	1,185	87

Nous constatons que la faible masse surfacique du type 255, ses porosités, surface spécifique et perméabilité importantes, compensent largement sa résistivité électrique quelque peu supérieure.

5.2. - Pression de compactage :

En utilisant la poudre de Ni type 255 nous avons voulu déterminer quelle était l'influence du compactage sur des plaques frittées à différentes températures.

Dans la figure n° 16 nous avons représenté ces influences sur les distributions différentielles de dimensions de pores pour des plaques frittées à 850°C. Nous constatons que sans compactage il y a au moins deux series de pores (10 et 4,3 μ) avec $(\frac{\Delta V}{\Delta \phi})$ maximum, tandis que pour des compactages de 200 kg/cm^2 la série de gros pores tend à disparaître, le diamètre des pores plus fins restant sensiblement constant.

La caractérisation du milieu poreux visà-vis de la perméabilité aux gaz nous amène à étudier la variation du coefficient de perméabilité de Darcy (P_o) pour différents compactages à deux températures de frittage (figure n° 17). Nous pouvons déduire que ce coefficient P_o varie d'une façon logarithmique avec la pression au-delà de 50 kg/cm^2. Les perméabilités plus élevées à l'air sont obtenues pour des plaques frittées à 750°C.

.../...

La variation de l'angle de pliage (φ) dans la figure n° 18 sur des échantillons d'épaisseur similaire montre bien que φ diminue quand le compactage augmente et cela pour différentes températures. On peut en déduire que pour 950 °C on a les valeurs les plus importantes caractéristiques d'une certaine "souplesse mécanique".

5.3. - Température de frittage :

Afin de compléter l'étude de l'influence thermique nous avons composé le tableau n° IV avec les principales valeurs fonctionnelles déduites des mesures directes, pour 50 kg/cm2 de pression de compactage et différentes températures de frittage.

TABLEAU N° IV

CARACTERISTIQUES DE FRITTES DE Ni TYPE 255

A DIFFERENTES TEMPERATURES ET 50 kg/cm2

Temp.	ε	V	P_o	dm	Z	de	d	S_o	R_s
°C	%	cm3/100gr	μ^2	μ	10^{-3}	μ	μ	$1/\mu$	$10^{-3}\Omega$
650	75	36,5	0,403	14,5	1,91	4,15	6,17	1,94	4,90
750	72	27,1	0,371	10,9	3,12	4,06	6,09	1,70	3,90
850	67	19,7	0,281	8,7	3,74	3,67	5,50	1,48	3,35
950	53	13,9	0,200	7,1	4,08	3,47	5,21	0,87	1,75

Certaines de ces valeurs sont représentées sur la figure n° 19, où nous constatons que le coefficient d'efficacité de filtre (Z) augmente fortement quand la température croît (deux fois en 300 °C) tandis que la porosité (ε), le diamètre capillaire (de) et le diamètre hydraulique de pores (d) ne font que diminuer.

La conductivité électronique étant la principale propriété exigée du support poreux nous avons représenté sur la figure n° 20, pour des échantillons d'épaisseur équivalente, la variation de la résistance surfacique en fonction de la température de frittage pour différentes pressions de compactage. Nous vérifions clairement que cette résistance varie peu avec la température pour des fortes pressions de compactage (rôle joué par la porosité primaire de GOETZEL (56)), tandis que les variations sont assez importantes pour des faibles compactages. Vers 950 °C ces valeurs sont voisines de $2 \times 10^{-3}\Omega$.

.../...

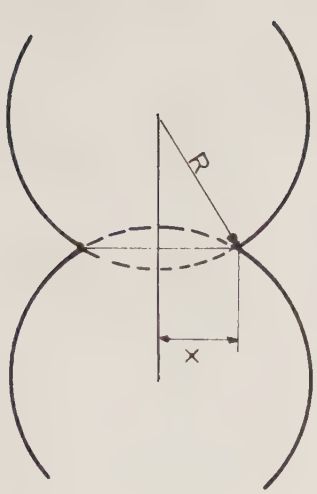
Les diverses mesures effectuées sur des frittés obtenus dans des conditions thermiques et de compactage (pression ou calandrage) déterminées nous ont permis de dégager une certaine corespondance entre la résistivité et la porosité, très utile comme moyen de contrôle non destructif. La figure n°21, qui représente cette correspondance, nous permet de constater que la relation est linéaire jusqu'à 30 à 35% de porosité, pour devenir une fonction d'allure exponentielle au-delà de cette valeur ; la résistivité croît donc très rapidement au-dessus de 35% de porosité.

6 - Conclusions

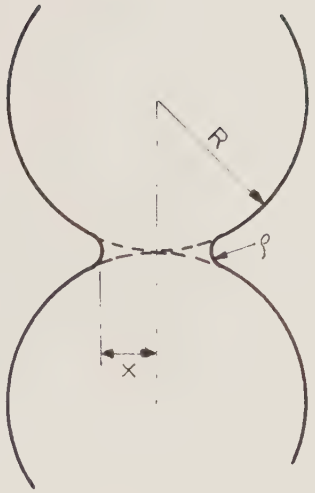
Cette étude sur le support poreux pour l'électrode à gaz nous montre que l'on peut maîtriser certains paramètres de frittage en réalisant des plaques de structure bien déterminée. Nous examinerons plus en détail au chapitre V l'influence de cette structure sur les performances électrochimiques de l'électrode complète.

En outre ce procédé de frittage de nickel a permis de dégager une technique de fabrication (57) qui a été reprise industriellement par la Société UGINE-CARBONE pour produire les supports poreux des électrodes utilisées par le groupe de Développement des Piles à Combustible - I.F.P. - L.C.L.

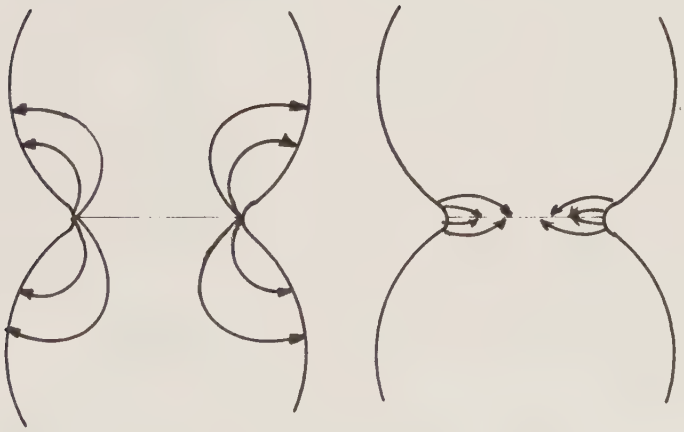
.../...



A) Fluage visqueux



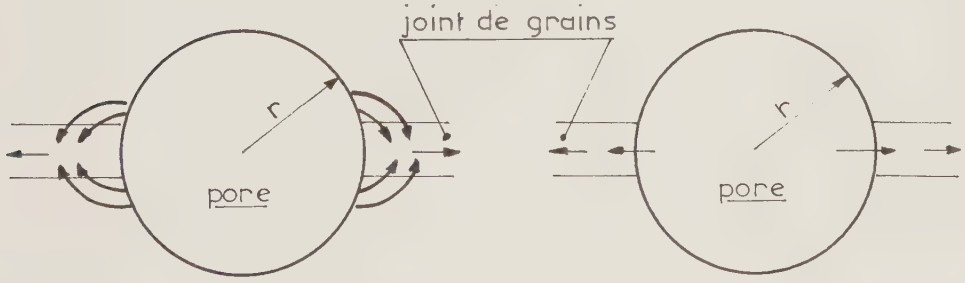
B) Diffusion superficielle et évaporation condensation



Diffusion en volume

C) Lacunes déposées à la surface de la particule

D) Lacunes déposées le long des joints des grains



Elimination des lacunes dans les joints de grains

E) Par diffusion en volume

F) Par diffusion le long des joints

Figure 6 - Modèles de frittage

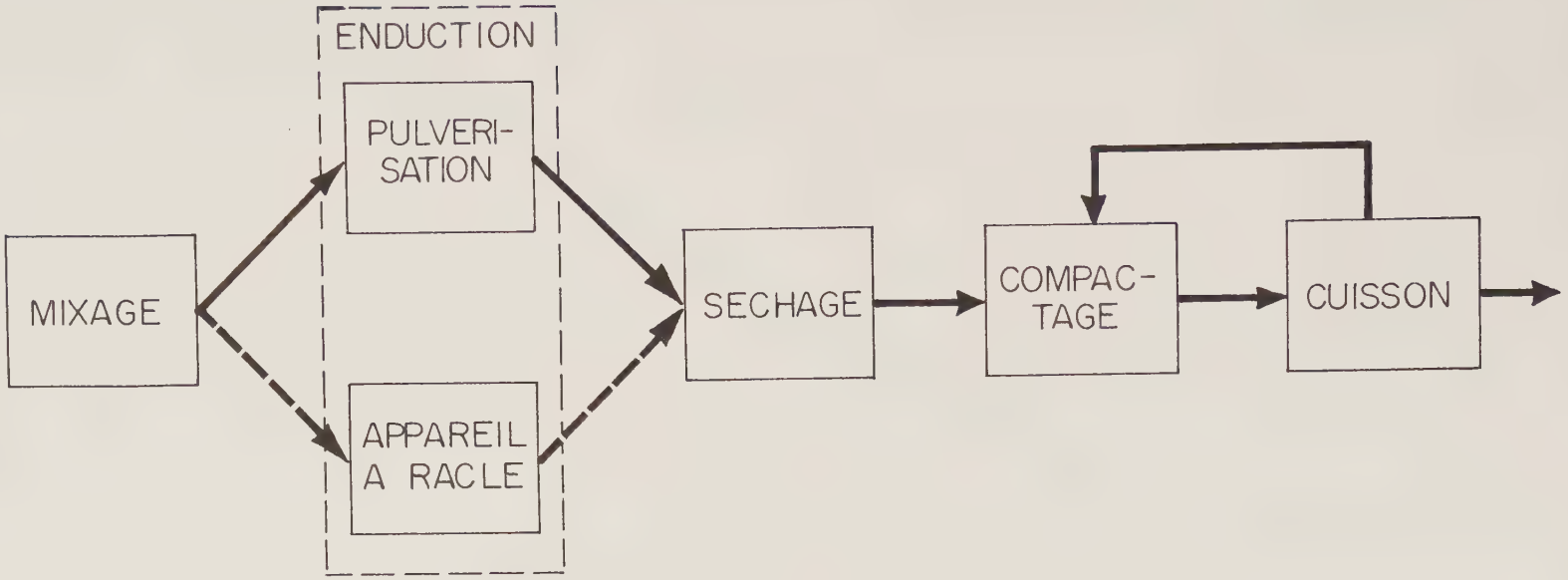


Figure n° 7 - Procédés de frittage de plaques de nickel.

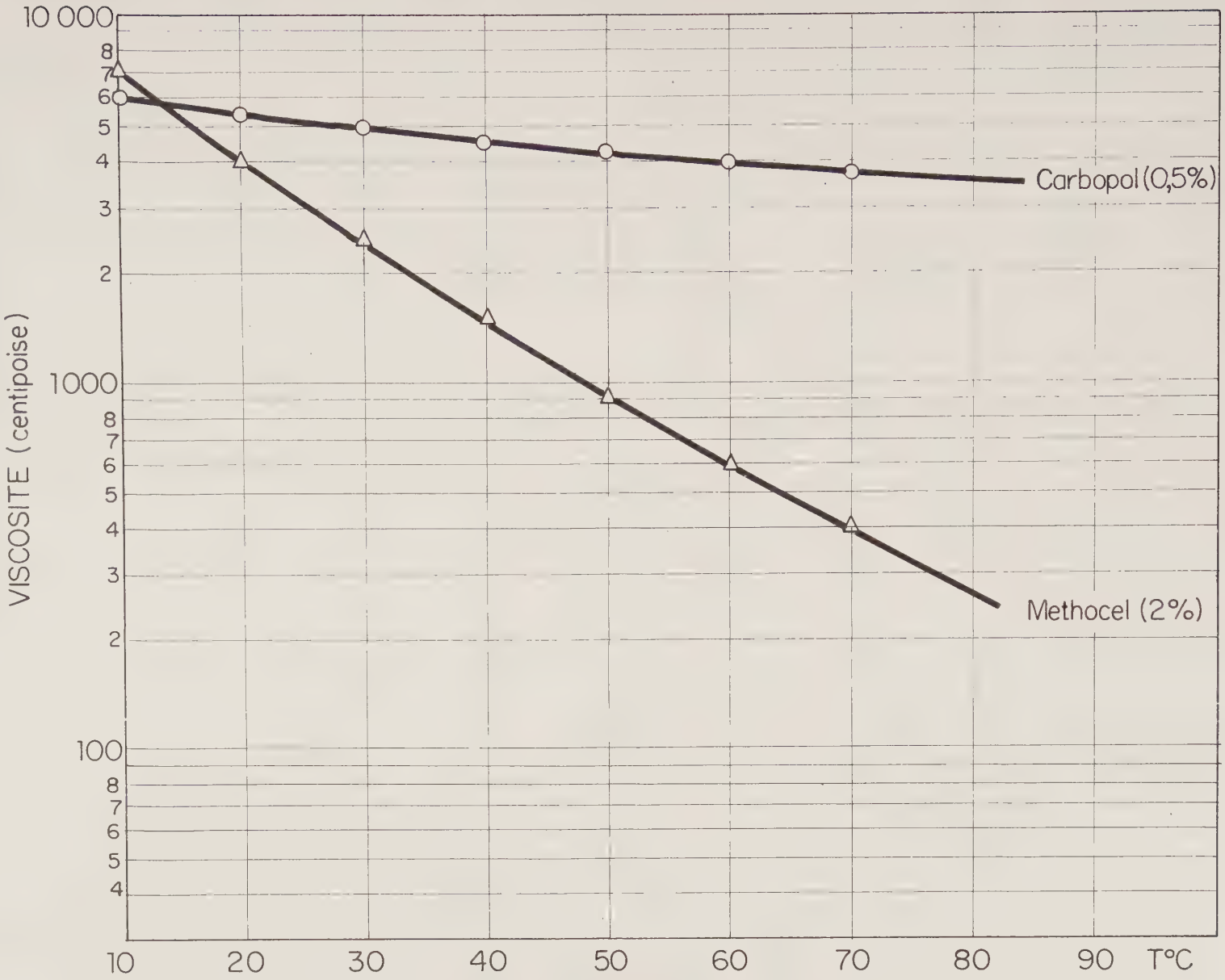
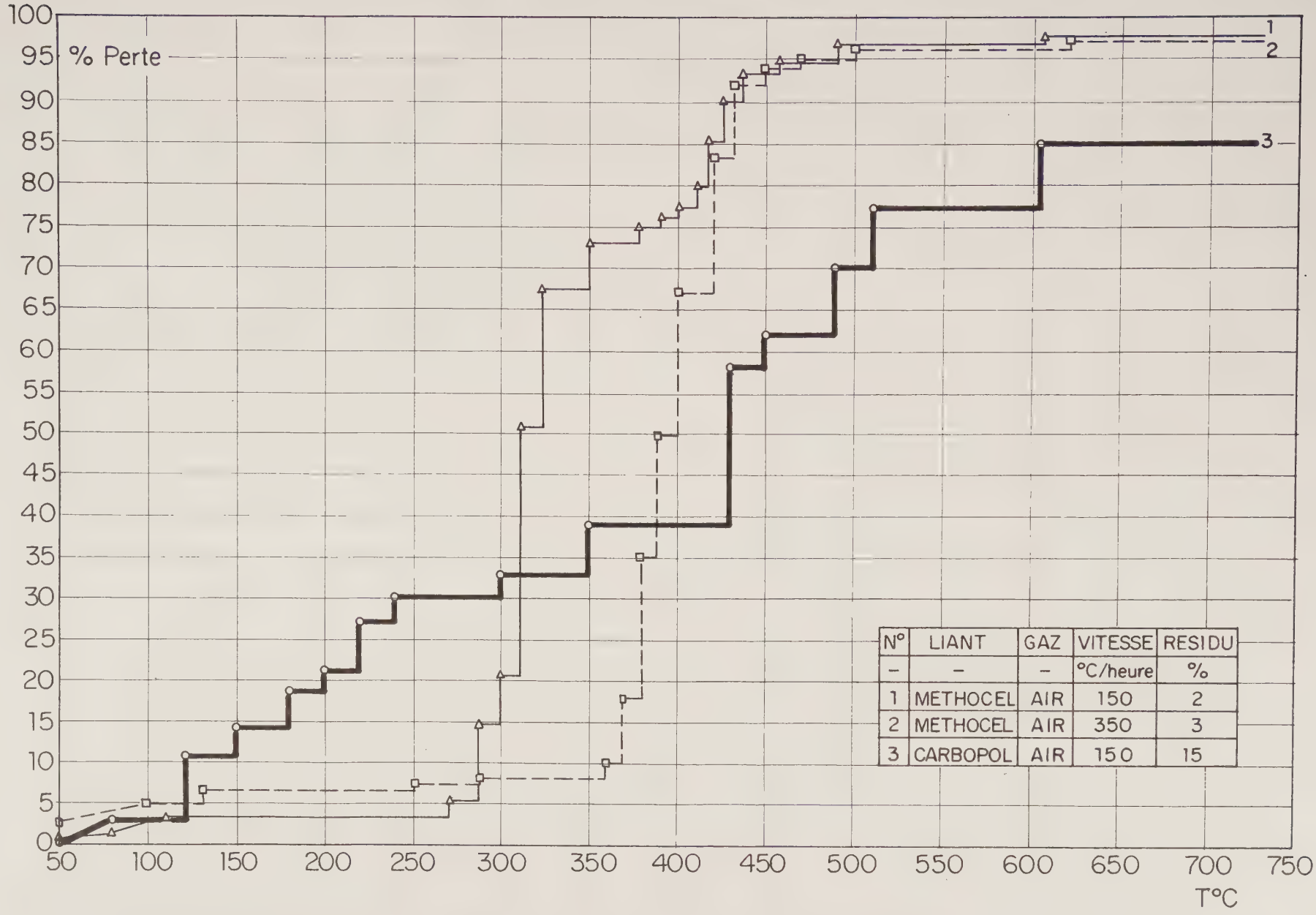
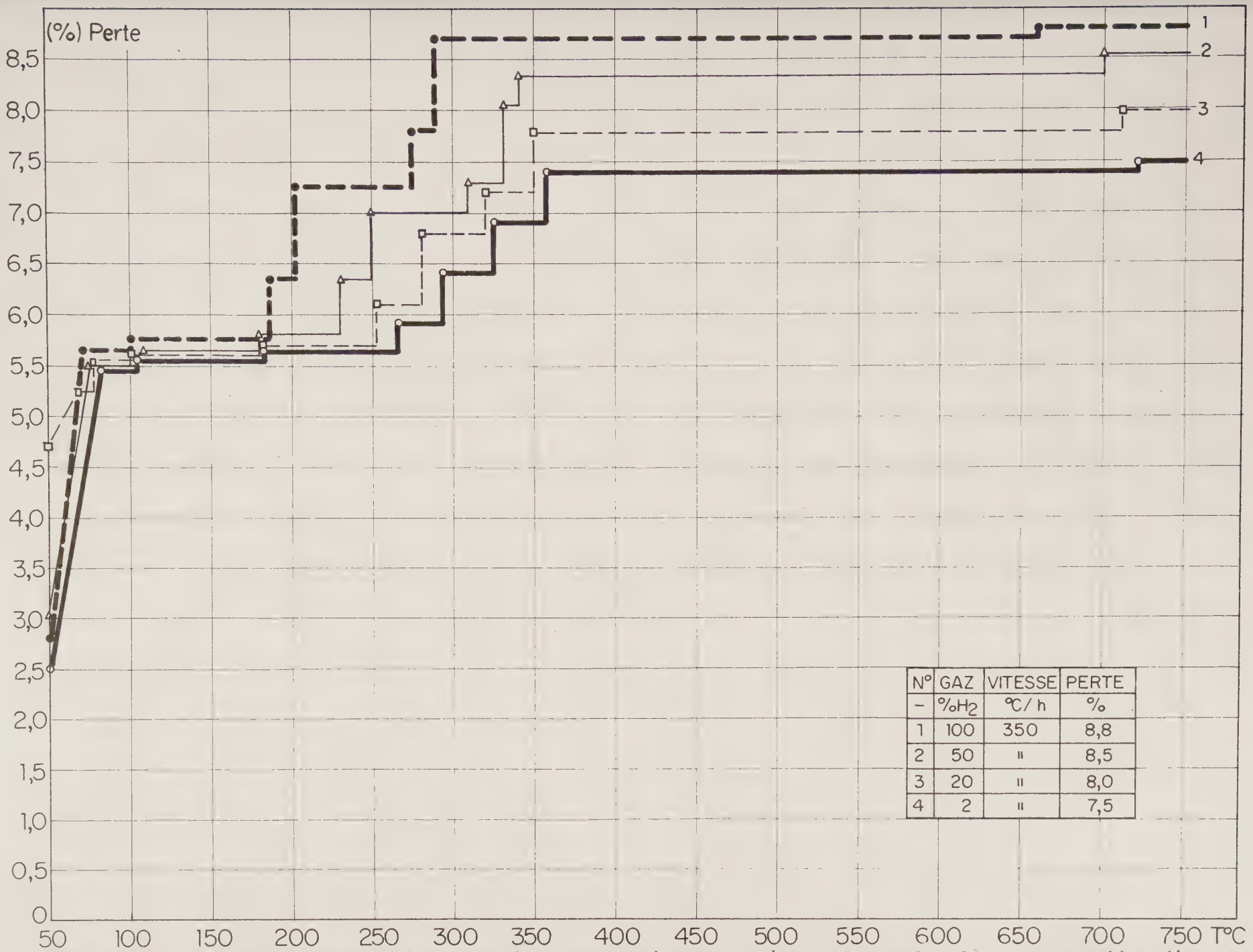


Figure n° 8 - Effet de la température sur la viscosité.



N°	LIANT	GAZ	VITESSE	RESIDU
–	–	–	°C/heure	%
1	METHOCEL	AIR	150	2
2	METHOCEL	AIR	350	3
3	CARBOPOL	AIR	150	15

Figure n° 9 - Essais thermogravimétriques des liants à l'air.



N°	GAZ	VITESSE	PERTE
–	$\%H_2$	°C / h	%
1	100	350	8,8
2	50	"	8,5
3	20	"	8,0
4	2	"	7,5

Figure n° 10 - Essais thermogravimétriques d'un mélange d'enduction (Ni Mond + Methocel) sous atmosphère d'azote hydrogéné.

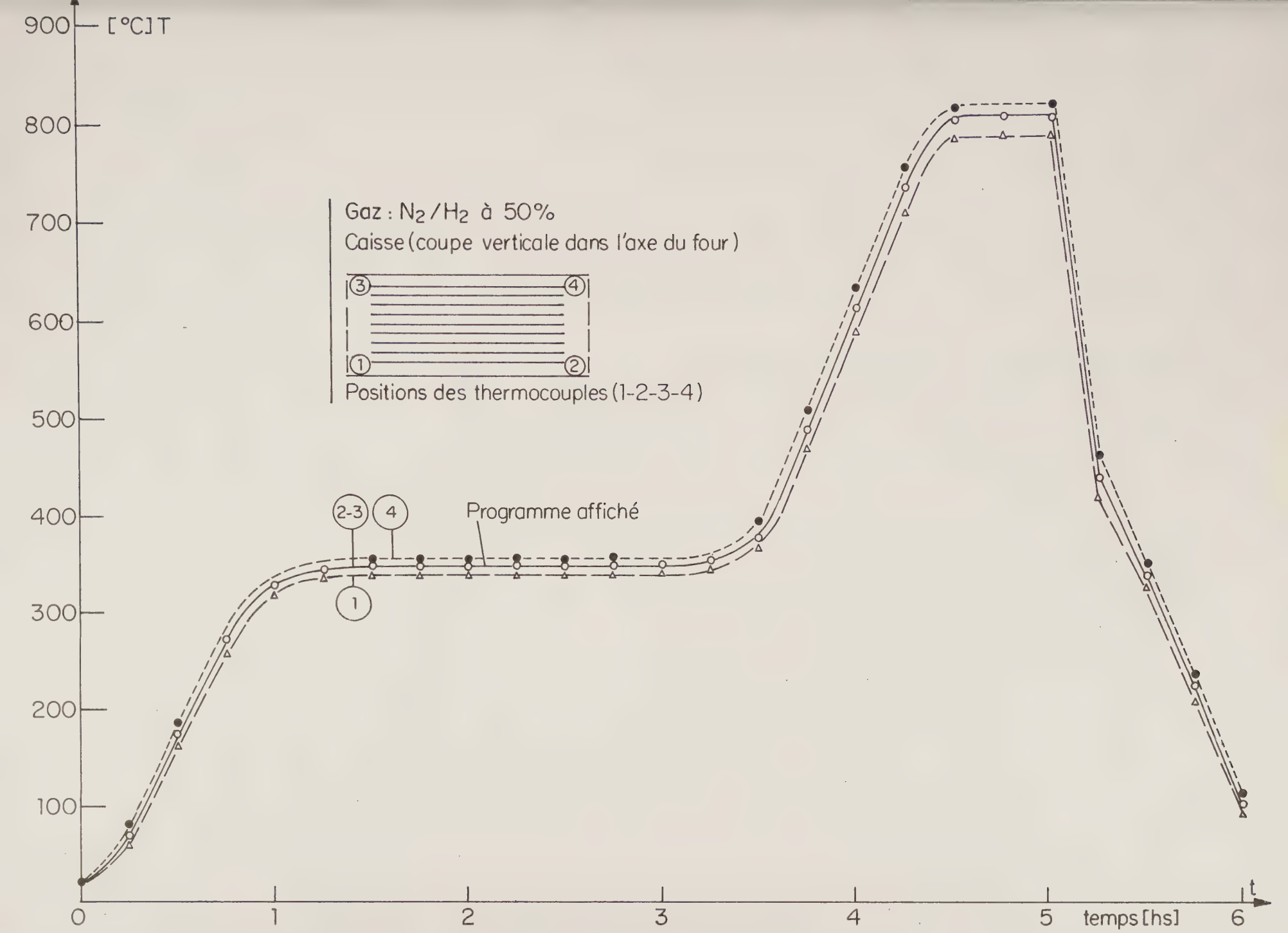


Figure n° 11 - Cycle général de température - temps de cuisson

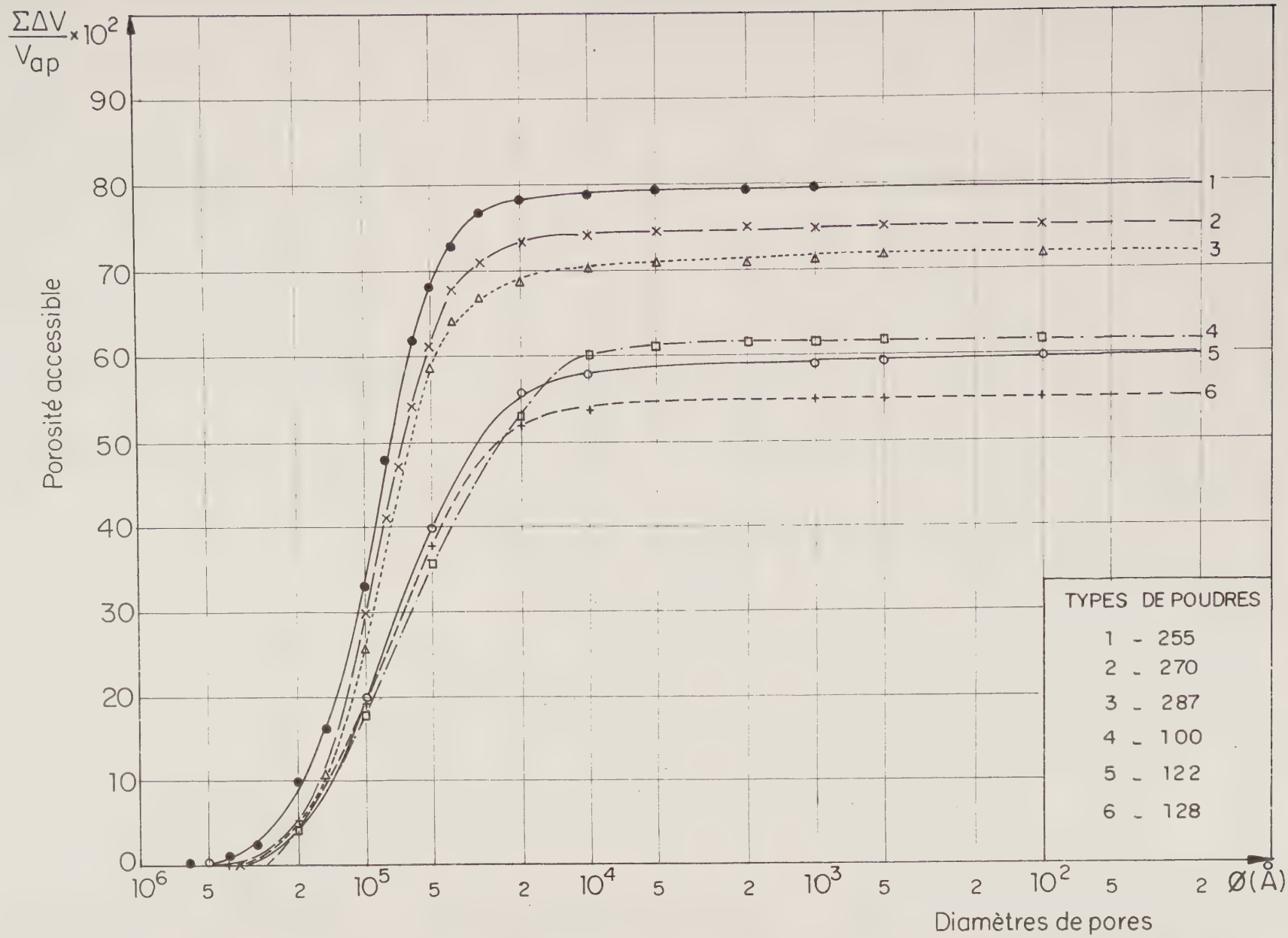


Figure n° 12 - Distributions intégrales de dimensions de pores des plaques frittées pour différentes granulométries de poudres de Ni Mond.

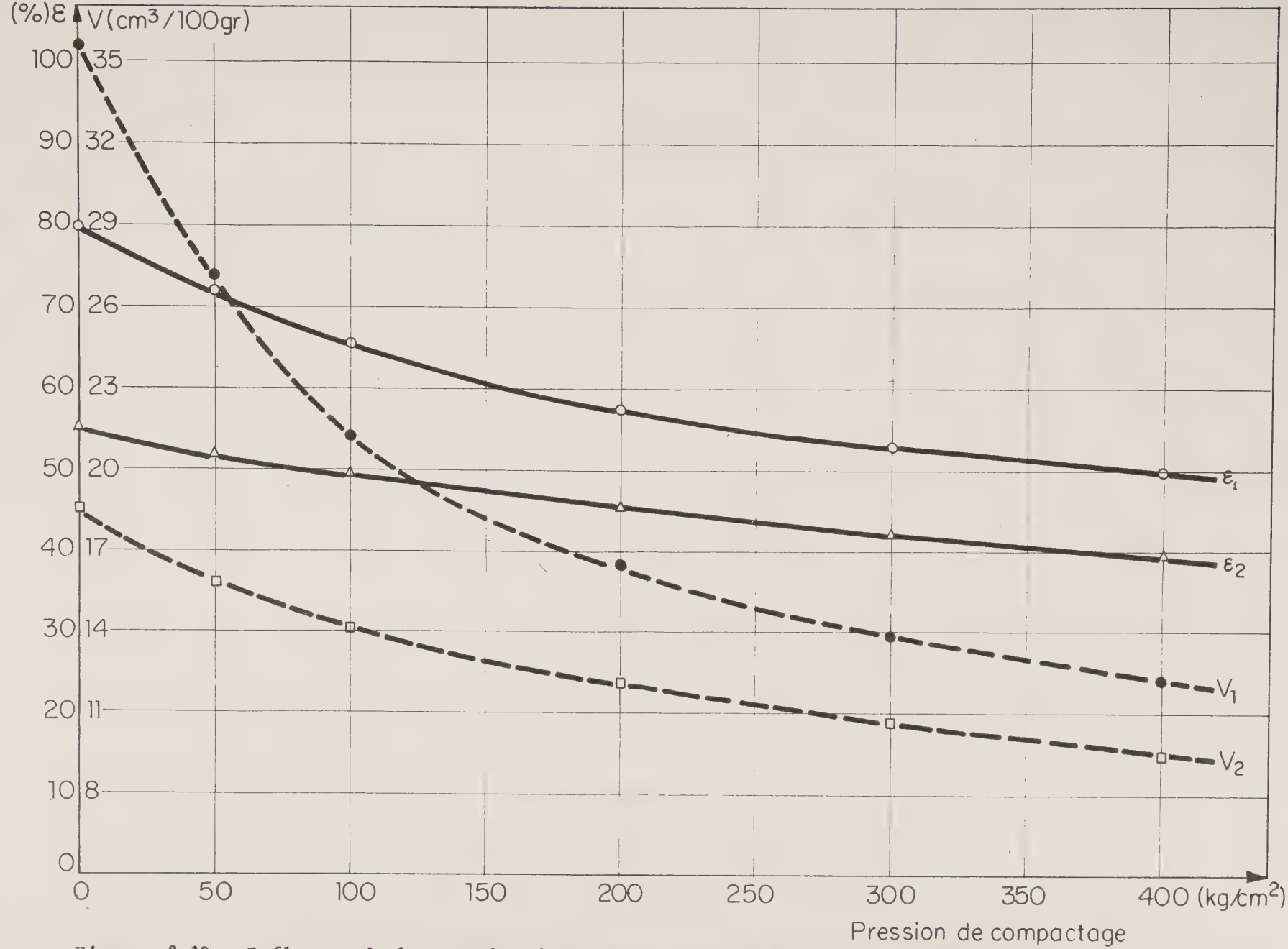
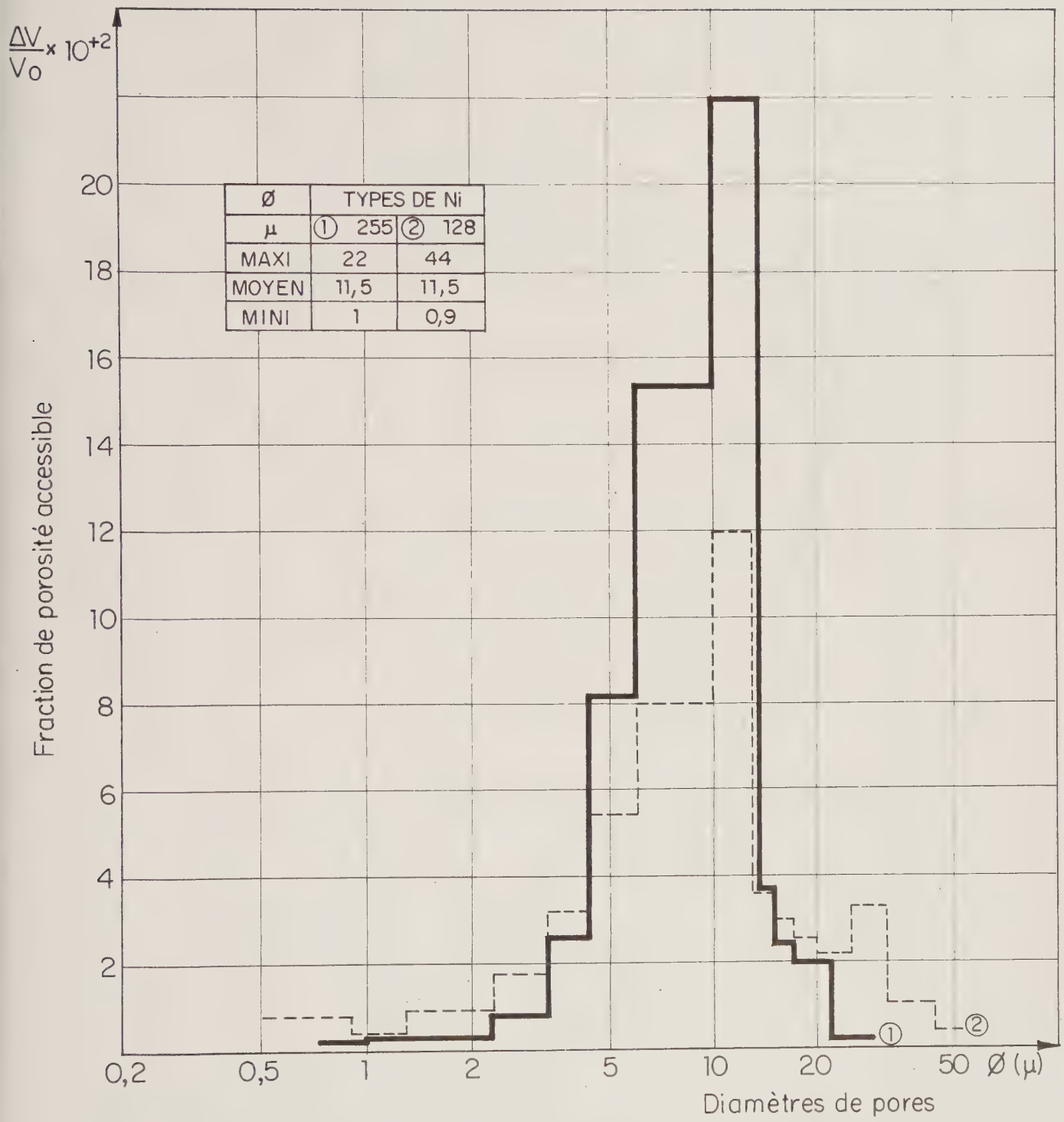


Figure n° 13 - Influence de la pression de compactage sur la porosité accessible au Hg (ε) et le volume poreux total (V) pour des poudres de Ni Mond type 255 (ε_1-V_1) et type 128 (ε_2 - V_2)



Ø	TYPES DE Ni	
μ	① 255	② 128
MAXI	22	44
MOYEN	11,5	11,5
MINI	1	0,9

Figure n° 14 - Spectres de porosité au tlg de plaques frittées de Ni, à 50 $Kg/_{cm^2}$ et 750° C.

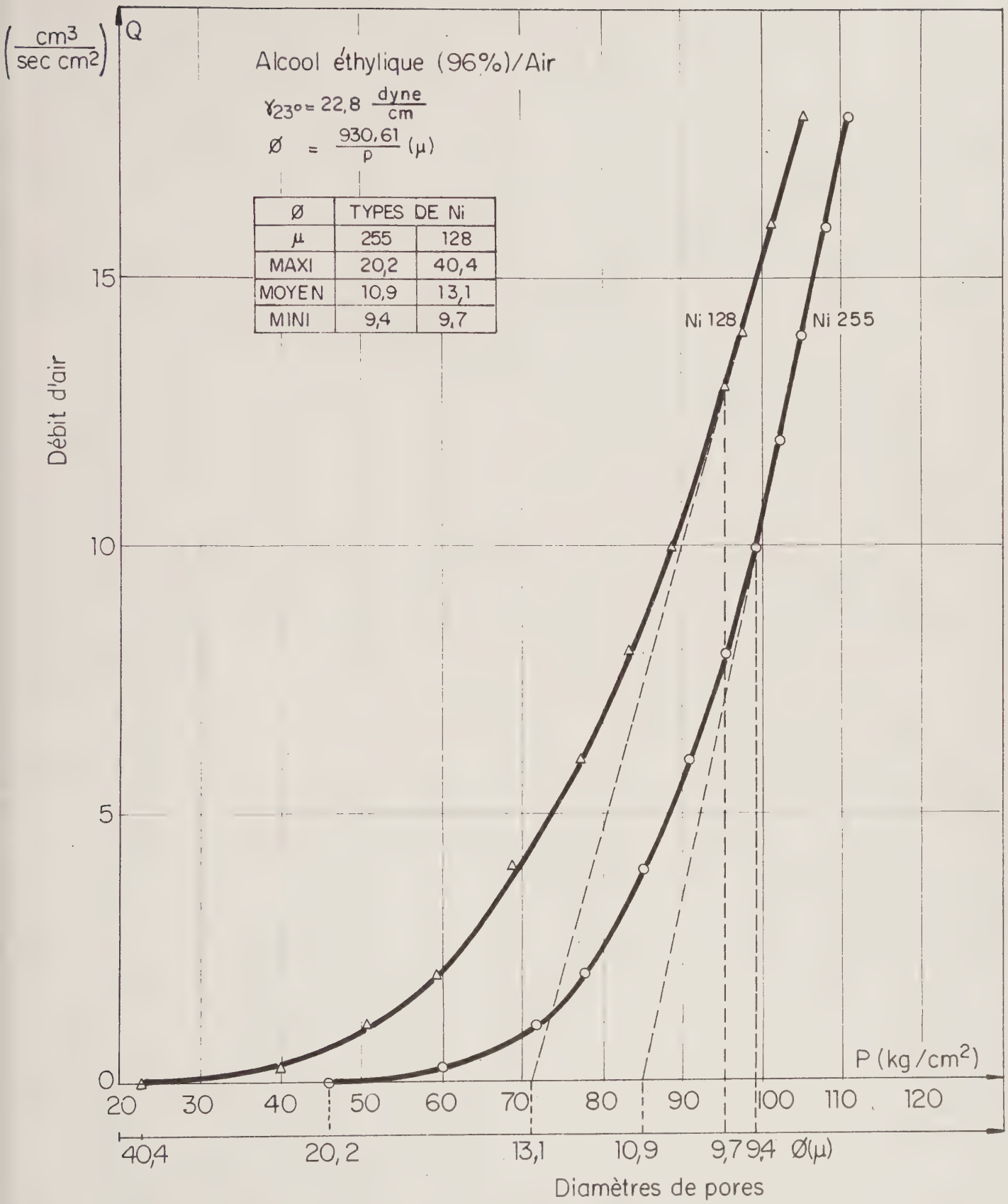


Figure n° 15 - Répartition de pores par bulloscopie (alcool éthylique-air) de plaques frittées de Ni type 128 et 255, à 50 Kg/$_{cm^2}$ et 750° C.

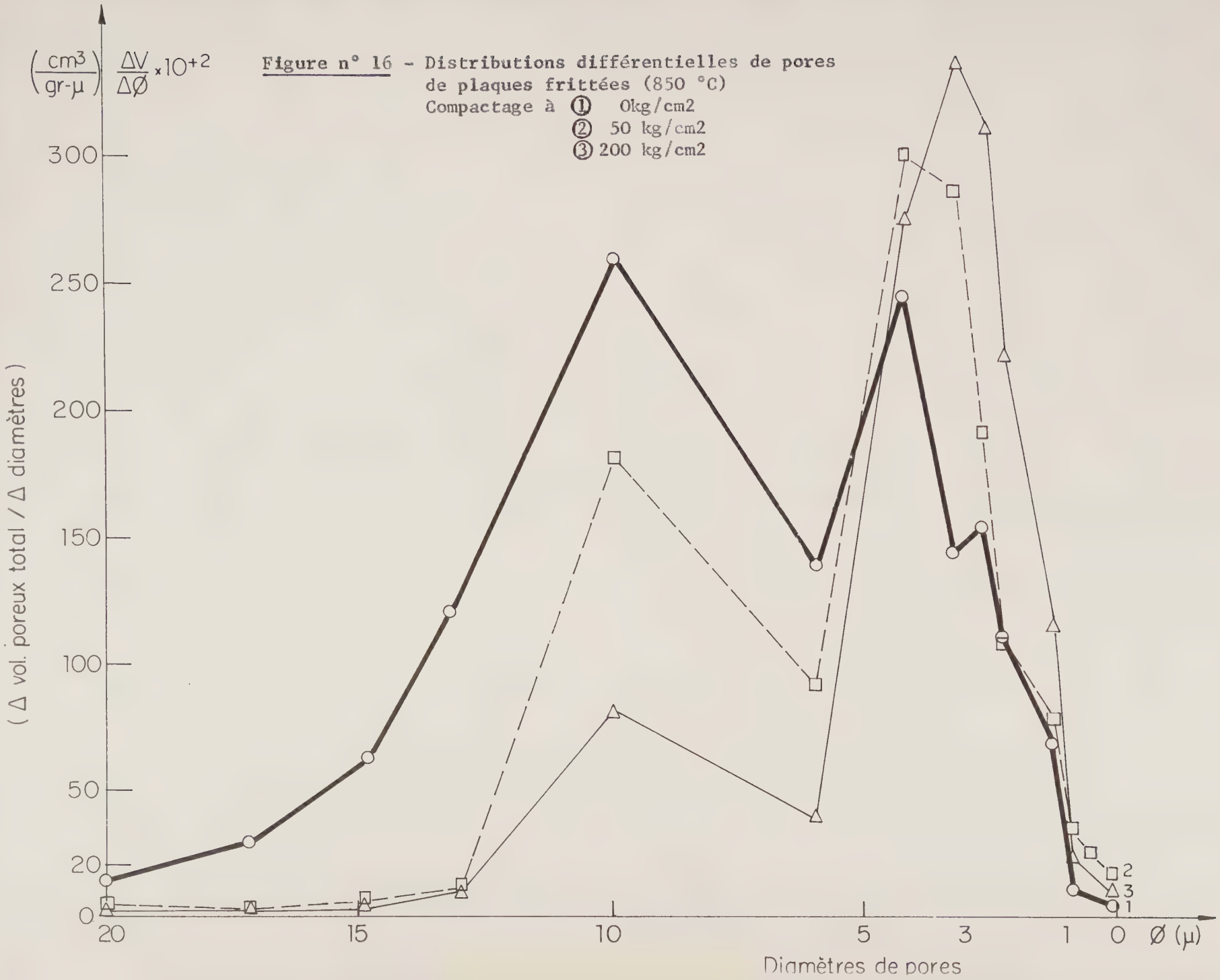


Figure n° 16 - Distributions différentielles de pores de plaques frittées (850 °C)
Compactage à ① 0kg/cm2
② 50 kg/cm2
③ 200 kg/cm2

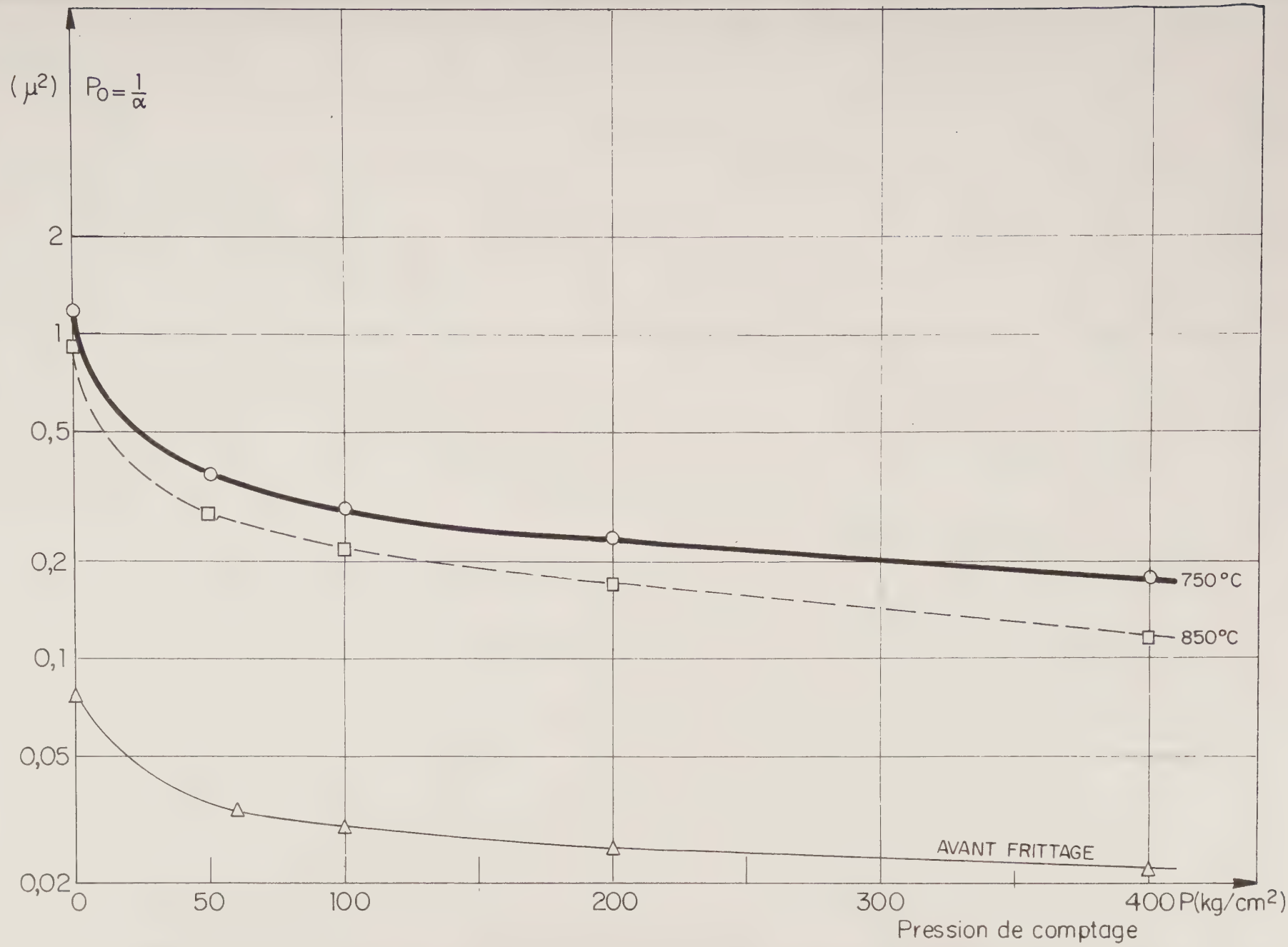


Figure n° 17 - Variation du coefficient de perméabilité en régime laminaire (Po) en fonction de la pression de compactage pour différentes températures de frittage.

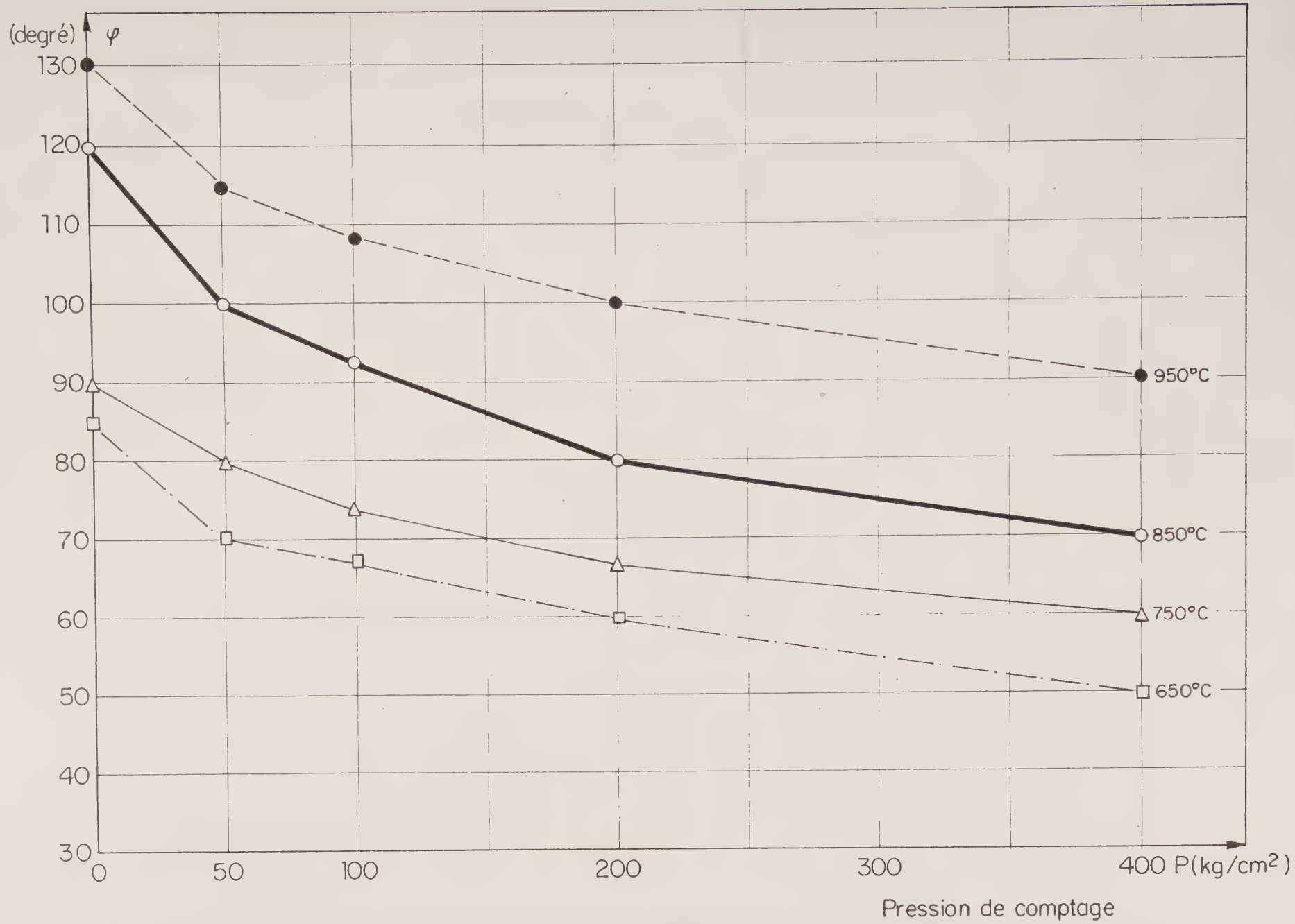


Figure n° 18 - Influence de la pression de compactage sur l'angle de pliage de plaques frittées à différentes températures.

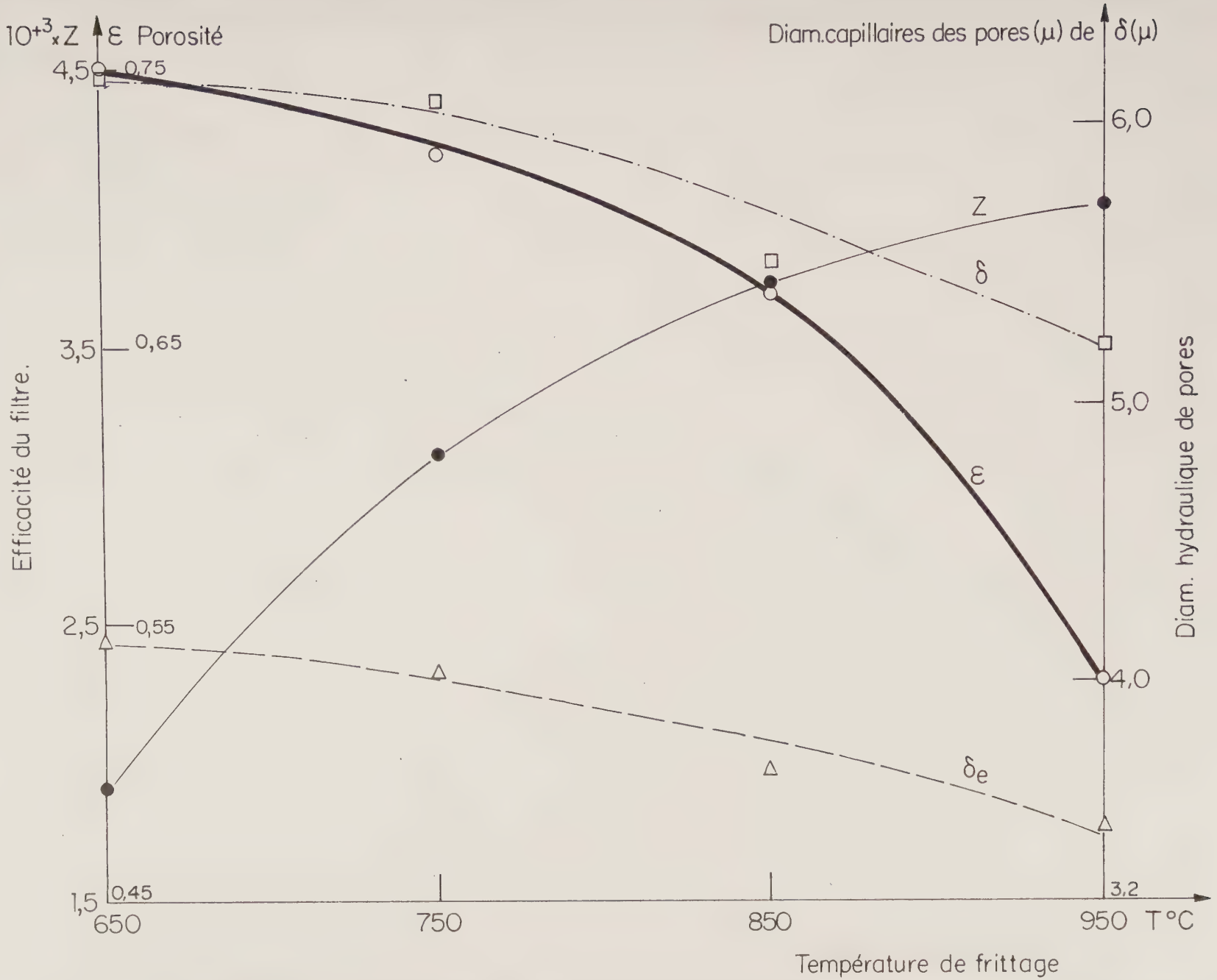


Figure n° 19 - Influence de la température de frittage sur la porosité (ε), l'efficacité du filtre (Z), le diamètre capillaire (de) et hydraulique (δ) de pores pour des plaques compactées à 50 $Kg/_{cm^2}$

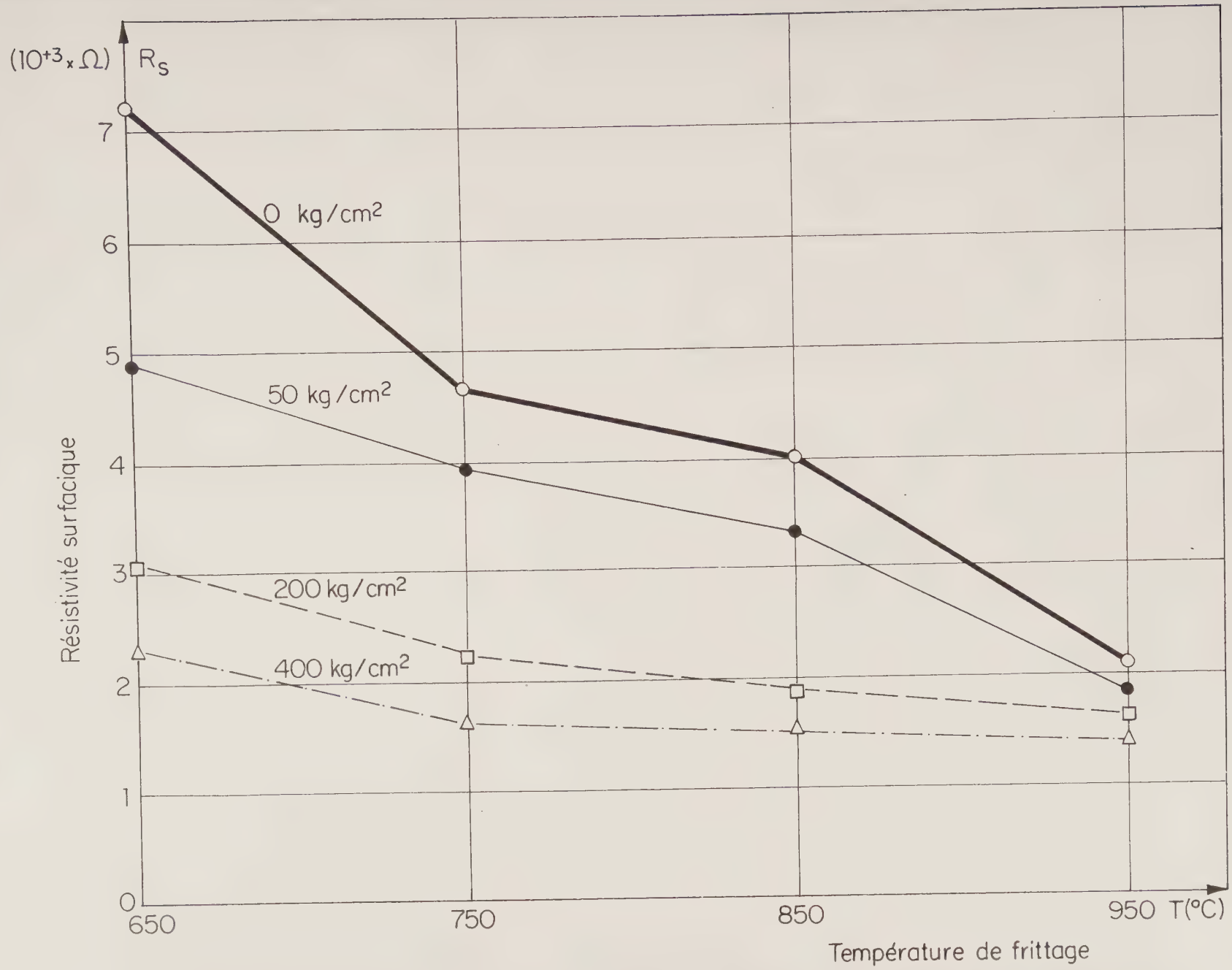


Figure n° 20 - Variation de la résistance surfacique en fonction de la température de frittage pour différentes pressions de compactage.

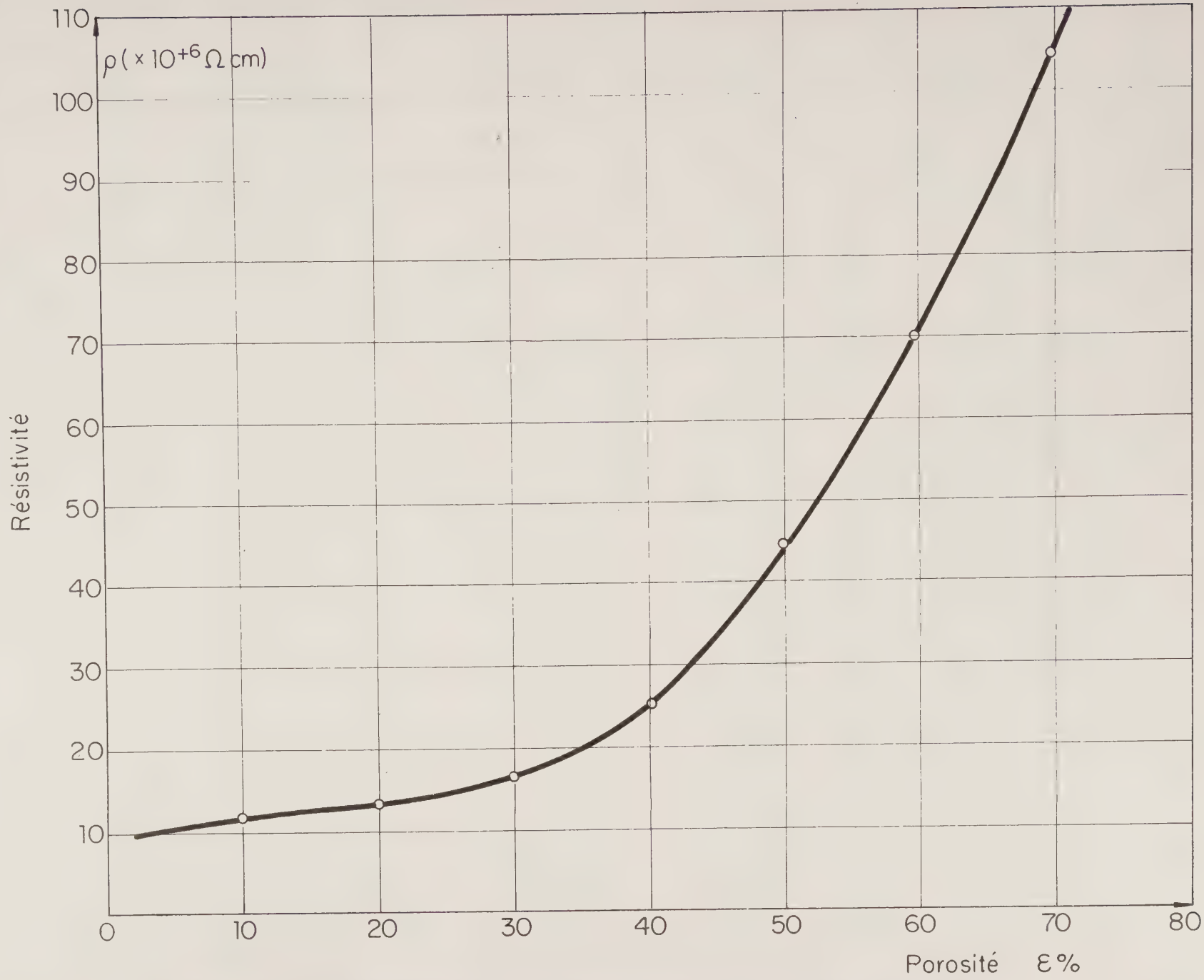


Figure n° 21 - Variation de la résistivité en fonction de la porosité.

III - ETUDE DE LA STRUCTURE HYDROFUGE

1 - Propriétés exigées pour la structure hydrofuge :

La structure poreuse à base de polymères de nature hydrophobe a pour mission d'empêcher le cheminement de l'électrolyte, tout en facilitant la diffusion du gaz réactif ainsi que l'élimination des produits de réaction. Pour réaliser un compromis entre ces deux propriétés, il y aura un optimum de perméabilité et de rétention capillaire à rechercher. En outre la structure hydrofuge devra avoir une bonne adhérence sur la structure catalytique pour éviter la tendance à l'arrachement causée par la pression hydrostatique.

Comme dans le chapitre précédent, les matériaux choisis devront résister aux conditions de fonctionnement dans une pile à combustible et être faciles à mettre en oeuvre pour réaliser de faibles épaisseurs à propriétés prédéterminées.

Pour remplir les conditions précédentes, tout en faisant les compromis nécessaires entre les différentes propriétés exigées, nous avons étudié les conditions de frittage de la poudre de P.T.F.E. (téflon) et analysé les propriétés des films de P.T.F.E. pur et poreux obtenues en fonction des paramètres opératoires.

2 - Analyse du pouvoir antimouillant :

Dans l'électrode à gaz, c'est un ensemble de phénomènes superficiels et capillaires qui conditionnent la stabilité hydrostatique recherchée (cf. I-4). La notion de mouillabilité est donc fondamentale pour l'étude de tous les phénomènes capillaires, car elle détermine dans quel sens vont agir les forces capillaires engendrées par la tension superficielle de l'électrolyte en contact avec des solides plus ou moins mouillés.

2.1 - Généralités sur le mouillage :

Thomas YOUNG avait émis en 1805 l'idée que les trois tensions superficielles γ_{SV°, γ_{SL} et γ_{LV° existant à la limite des phases d'une goutte de liquide au repos sur une surface solide (figure n° 22) doivent former un système en équilibre statique. La relation résultante, controversée à maintes reprises, a été retrouvée plus tard de façon rigoureuse par JOHNSON R. (58) en utilisant une argumentation essentiellement thermodynamique; cela conduisait à remplacer les tensions superficielles par les diverses énergies libres de surface dans le système et à appliquer l'analyse de GIBBS dans un système faisant intervenir adsorption et gravité.

Dans la figure n° 22 au point M commun aux trois phases la relation résultant des forces qui se trouvent en équilibre est l'équation de YOUNG :

$$\gamma_{SV^\circ} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV^\circ} \cos \theta \qquad \text{(III-1)}$$

... / ...

les indices SV° et LV° se rapportent ici au solide et au liquide en équilibre avec le gaz saturé en vapeur. L'angle de contact utilisé ici doit être mesuré à l'équilibre thermodynamique.

Le rappel des concepts de "cohésion" et "adhésion", nous sera utile pour les considérations sur le mouillage. Le travail de cohésion (W_c) défini par HARKINS, est le travail nécessaire pour séparer en deux une colonne de liquide de 1 cm2 de section, abstraction faite des forces de pesanteur. C'est-à-dire :

$$W_c = 2\,\gamma_{LV°} \qquad \text{(III-2)}$$

Quand on diminue de 1 cm2 l'interface liquide-solide, les interfaces vapeur-liquide et vapeur-solide s'accroissent de la même quantité; d'après DUPRE ce travail d'adhésion (W_A) sera :

$$W_A = \gamma_{S°} + \gamma_{LV°} - \gamma_{SL} \qquad \text{(III-3)}$$

$\gamma_{S°}$ se rapporte ici au solide dans le vide. Ce travail ne peut être obtenu que par le calcul. Il exprime l'énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide. Le travail (W_A^*) nécessaire pour éloigner le liquide de la surface solide, en laissant en équilibre le film adsorbé, est donné par la relation :

$$W_A^* = \gamma_{SV°} + \gamma_{LV°} - \gamma_{SL} \qquad \text{(III-4)}$$

Des expressions (III-1) et (III-4) on tire :

$$\boxed{W_A^* = \gamma_{LV°}\,(1 + \cos\theta)} \qquad \text{(III-5)}$$

Si la variation d'énergie de surface du solide, due à l'adsorption de la vapeur du liquide, ne peut en principe être négligée (59), la différence ($\gamma_{S°} - \gamma_{SV°} = f_{SV°}$), toujours positive, est dans le cas du polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.), extrêmement faible (l'adsoprtion de vapeur à la température ordinaire représentant une faible fraction d'une couche monomoléculaire) (60).

Avec les solutions aq. de KOH nous aurons alors pour W_A une valeur pratiquement égale à W_A^*.

... / ...

Les coefficients d'étalement initial ($S_{LV°/S°}$) et final ($S_{LV°/SV°}$) donnés par BOYD-LIVINGSTON (61) sont respectivement :

$$S_{LV°/S°} = W_A - W_C = \gamma_{S°} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV°}$$

$$S_{LV°/SV°} = W_A^* - W_C = \gamma_{SV°} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV°}$$

Ils caractérisent les conditions d'étalement d'un liquide sur une surface solide. A partir de (III-5) le coefficient d'étalement final est donné par :

$$\boxed{S_{LV°/SV°} = \gamma_{LV°}(\cos\theta - 1)} \qquad \text{(III-6)}$$

En tenant compte de la notion de tension d'adhésion, ou énergie de déplacement (π) définie comme :

$$\pi = \gamma_{LV°} \cdot \cos\theta \qquad \text{(III-7)}$$

il en résulte :

$$\boxed{S_{LV°/SV°} = \pi - \gamma_{LV°}} \qquad \text{(III-8)}$$

A partir des valeurs de $\gamma_{LV°}$, π et θ qui peuvent être obtenues expérimentalement (par mesure directe) le tableau n° V fait le point sur la mouillabilité.

TABLEAU N° V

CAS DE MOUILLABILITE

Condition	Cas	$S_{LV°/SV°}$	θ	π
Non étalement	Non mouillage	$-2\gamma_{LV°} < S \leq -\gamma_{LV°}$	$90° \leq \theta < 180°$	$-\gamma_{LV°} < \pi \leq 0$
	Mouillage	$-\gamma_{LV°} < S < 0$	$0° < \theta < 90°$	$0 < \pi < +\gamma_{LV°}$
Etalement	Mouillage total	$S \geq 0$	$\theta = 0°$ pas d'équilibre V.L.S.	$\pi \geq +\gamma_{LV°}$

.../...

Le mouillage total a lieu lorsque le travail de cohésion est moindre que celui d'adhésion. Les conclusions du tableau n° V sont valables si l'on suppose qu'il n'y a pas d'électrisation superficielle (certaines expériences (62) faisant supposer qu'une contribution importante à la rupture rapide de l'adhérence est due à des phénomènes électrostatiques).

2.2.- Equilibre d'une interphase dans un tube capillaire :

Un milieu poreux étant assimilable à un réseau de capillaires, il est intéressant de connaître l'équilibre d'une interphase dans un tube capillaire. Nous savons que, pour que la surface courbe de l'interphase soit en équilibre, il faut qu'elle assure une discontinuité de pression entre les deux phases. Cette condition n'étant pas initialement remplie, le liquide va se déplacer dans un tube capillaire vertical jusqu'à ce que la pression dans le liquide au niveau du ménisque compense la pression capillaire (figures n° 23 A et B).

2.2.1 - Pression capillaire (p_c)

La pression capillaire (p_c) peut être exprimée dans le cas d'un capillaire de rayon r assez faible, en négligeant l'influence de la pesanteur sur la forme du ménisque, de deux façons différentes :

a) Le liquide mouille parfaitement la paroi solide

Dans ce cas (figure n° 23-A) où l'angle de contact solide-liquide est nul nous assimilons la forme du ménisque à la surface d'une demi-sphère de rayon R = r et nous arrivons à l'expression de la loi de JURIN :

$$p_c = \frac{2\,\gamma_{LV^\circ}}{r} \qquad \text{(III-9)}$$

de laquelle on déduit la hauteur de remontée capillaire

$$p_c = h \,.\, \omega_w$$

où h : hauteur du ménisque au-dessus du plan de liquide

ω_w : poids spécifique du liquide

C'est-à-dire :

$$h = \frac{2.\gamma_{LV^\circ}}{\omega_w \,.\, r} \qquad \text{(III-10)}$$

b) Le liquide ne mouille pas parfaitement la paroi solide

C'est le cas (figure n° 23-B) où l'angle de contact θ n'est pas nul; le rayon de courbure du ménisque R sera :

$$R = \frac{r}{\cos\theta}$$

.../...

Dans ces conditions la pression capillaire est donnée par :

$$p_c = \frac{2 . \gamma_{LV^\circ} \cos \theta}{r} \qquad \text{(III-11)}$$

2.2.2 - Conditions de stabilité hydrostatique

Si nous considérons maintenant la figure n° 24 en adoptant comme nomenclature :

pg : pression absolue dans la chambre à gaz

ps : presssion absolue sur la surface liquide de cette chambre

ph : pression hydrostatique à la profondeur h du capillaire sous la surface de liquide

pl : pression totale du liquide dans le capillaire (pl = pg + ph)

Pour ps = 1 atm, $\Delta pg = pg - ps$ est la pression relative dans la chambre à gaz. On aura alors une différence de pression extérieure imposée (Δpm) à travers le ménisque, définie par :

$$\Delta pm = pg - pl$$

ou :

$$\boxed{\Delta pm = \Delta pg - ph} \qquad \text{(III-12)}$$

On dira qu'il y a stabilité hydrostatique lorsque le ménisque occupera une position quelconque comprise entre le "bullage" (capillaire sec) et la "pénétration" (capillaire totalement inondé). Cette stabilité existera tant que la différence des pressions extérieures imposées à travers l'interphase entre les chambres liquide et gaz pourra être contrebalancée par la pression capillaire du ménisque, dans le capillaire qui joint les deux chambres.

2.2.3 - Cas de bullage ou de pénétration

Ces possibilités extrêmes apparaissent par comparaison entre Δpm et pc pour les différentes valeurs des angles de contact (θ)

a) Bullage : $\Delta pm > pc$

c'est-à-dire d'après (III-12) : $\boxed{\Delta pg > ph + pc}$ (III-13)

... / ...

1°) $\underline{\theta < 90°}$: le bullage commence quand le ménisque atteint sa courbure maximale à l'extrêmité gaz du capillaire, c'est-à-dire quand le rayon de courbure du ménisque (R) devient minimum. Dans ce cas :

R = r et d'après (III-13) $\quad \Delta pg > ph + \dfrac{2.\gamma_{LV°}}{r}$

2°) $\underline{\theta > 90°}$: le rayon de courbure du ménisque pour lequel le bullage apparaît est donné par le rayon extérieur du tube capillaire (r_e) :

$$\Delta pg > ph + \frac{2.\gamma_{LV°}}{r_e}$$

dans notre cas réel $\quad \dfrac{2.\gamma_{LV°}}{r_c} \longrightarrow 0$

b) Pénétration : $\Delta p_m < p_c$

C'est-à-dire d'après (III-12) :

$$\boxed{\Delta pg < ph + pc} \qquad \text{(III-14)}$$

1°) $\underline{\theta < 90°}$: la forme limite du ménisque, stable dans ce cas, est un plan à travers lequel la pression capillaire devient nulle. On a alors

$$\Delta p_m < 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta pg < ph$$

2°) $\underline{\theta > 90°}$: la forme limite du ménisque stable est convexe du côté gaz. La chute de pression en passant du côté gaz au côté liquide est négative. En tenant compte des expressions (III-12) et (III-11) on a :

$$\Delta p_m < \frac{2.\gamma_{LV°}\cos\theta}{r} \quad \text{ou :}$$

$$\boxed{\Delta p_g < ph + \frac{2.\gamma_{LV°}.\cos\theta}{r}} \qquad \text{(III-15)}$$

.../...

Cette relation très importante montre que dans le cas de milieux poreux présentant un angle de contact supérieur à 90° par rapport au liquide, la "pénétration" n'aura pas lieu même pour Δ pg nulle, si la hauteur de liquide reste inférieure à la chute de pression à travers le ménisque (63).

3 - Méthode de réalisation de la structure hydrofuge :

3.1 - Principes de mise en oeuvre :

Nous avons développé pour le frittage de P.T.F.E. (64) une technique analogue à celle décrite dans le chapitre précédent (cf. II-3.3), mais en maintenant des conditions sévères de propreté dans les différentes opérations, figure n° 25.

Ces principes sont les suivants :

a) projection de la composition à fritter par pulvérisation en couches fines sur supports transitoires (plaques métalliques)

b) utilisation dans la projection de la suspension aqueuse de la poudre de P.T.F.E. (téflon) d'un agent qui assure la cohésion des grains avant frittage et qui sert d'espaceur pour permettre l'accroissement de la porosité lors de la cuisson.

3.2 - Choix des matières premières :

3.2.1 - Poudre de polymère hydrofuge

Les résultats d'études de mouillabilité de solides polymères non plastifiés, faites par ZISMAN (65 à 67) sur des éprouvettes polies sont regroupés dans le tableau n° VI . Le paramètre empirique (γ_c) représente la valeur de la tension superficielle du liquide donnant un angle de contact nul (mouillage total) avec la surface du solide polymère.

Pour se mettre dans les conditions les plus favorables au non étalement par les solutions de KOH 6 N ($\gamma_{LV} \simeq$ 85 dyne/cm à 20 °C), il y a intérêt à choisir un solide ayant une très faible valeur de γ_c et ne donnant pas lieu à des phénomènes d'hétérogénéité superficielle (68 à 71). Le polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E ou téflon) répond en principe à ces conditions, et il a de plus l'avantage d'être un produit industrialisé sous forme de poudre de granulométrie définie.

... /...

Dans le tableau n° VII nous trouvons les types de poudres de téflon, fournies par DU PONT DE NEMOURS, que nous avons utilisées. Nous avons éliminé les poudres de granulométrie plus fines parce que, avec le procédé utilisé, on obtient des films ayant une perméabilité pratiquement nulle.

Le téflon est un polymère thermoplastique "cristallisable" avec des propriétés (anti-adhérence, inerties, etc..) bien connues et qui présente des actions intermacromoléculaires importantes (72 - 73) quand on opère aux températures élevées nécessaires à la mise en oeuvre. Sous l'action de la chaleur nous trouvons les caractères suivants :

températures : 19 °C correspond au changement de la structure cristalline, cela se traduit par une faible augmentation de volume et l'agglomération de la poudre;

327 °C les structures cristallines s'amenuisent jusqu'à disparaître complètement. Cela étant, la température est dite de fusion bien que le produit reste solide, ou plutôt infiniment visqueux;

380 °C c'est la température où l'on favorise la diffusion de la matière à la surface de chacun des grains adjacents, ceux-ci se soudent les uns aux autres et finissent par former un milieu poreux rigide.

A partir de 400 °C le téflon commence à se décomposer en libérant des produits gazeux, raison pour laquelle la température de frittage ne dépassera pas 380 °C.

Pour éviter le problème d'agglomération de la poudre nous la stockons à 5 °C et à l'abri de l'humidité.

3.2.2 - Support de transfert

L'état et la nature de la surface de transfert ont un rôle prépondérant parmi les phénomènes qui conditionnent la stabilité hydrostatique recherchée dans nôtre film poreux.

Comme l'ont remarqué TAMAI et TANAKA (74) pour des films de copolymères métacriliques et comme nous l'avons nous-mêmes vérifié sur des films de téflon obtenus sur différentes plaques métalliques (Al, Ni, Inconel, Au), le choix du métal est important. Pour un électrolyte donné on observe en effet une forte différence d'angle de contact (plus de 30°) entre la surface du film côté métal et celle du côté libre. Seule dans le cas de l'or cette différence est faible, de l'ordre de 4°.

... / ...

TABLEAU N° VI

TENSION CRITIQUE SUPERFICIELLE DE SOLIDES POLYMERES(A 20 °C)

Solides polymères	γ_c ($\frac{dyne}{cm}$)
Ester polyméthacrylique de l'octanol	10,6
Polyhexafluoropropylène	16,2
Polytétrafluoroéthylène	18,5
Polytrifluoroéthylène	22
Fluorure de polyvinylidène	25
Fluorure de polyvinyle	28
Polyéthylène	31
Polytrifluorochloroéthylène	31
Polystyrène	33
Alcool polyvinylique	37
Polyméthyl méthacrylate	39
Chlorure de polyvinyle	40

TABLEAU N° VII

CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE P.T.F.E. (TEFLON)

Type de poudre	Densité	Densité app. de la poudre	Diamètre moyen des particules
	g/cm^3	g/cm^3	μ
T - 5	2,13 - 2,19	525	325 - 350
T - 5 B	2,13 - 2,19	615	250 - 280
T - 7	2,14 - 2,20	275	30 - 35

Nous avons retenu du feuillard de nickel plaqué or (2/100 ème de mm de Au) parfaitement poli côté or.

3.2.3 - Agents stabilisants de suspension

Comme dans le chapitre précédent pour le cas du méthocel, l'utilisation d'un agent de suspension de la poudre de téflon doit répondre à la "double fonction" de liant temporaire et d'espaceur.

3.2.3.1 - Agents retenus :

a) Nobelacryl 05 (copolymère acrylique)

Fourni par NOBEL BOZEL, cet agent stabilisant est une émulsion de copolymère acrylique à caractère acide. Une fois dilué à l'eau et neutralisé (hydroxyde d'ammonium), donne une solution aqueuse de viscosité élevée, même à faible concentration (la concentration retenue de 2% donne 350 poises à 20°C). On dilue d'abord l'émulsion avec de l'eau, puis on ajoute peu à peu la solution d'ammoniaque sous agitation rapide en incorporant le moins possible d'air.

b) Latekoll AS à 10% (polyacrylate d'ammonium)

Cette solution aqueuse de polyacrylate d'ammonium facilite la pulvérisation et donne en séchant une préforme adéquate. Cependant après cuisson de la préforme, le film reste très grisâtre ; l'examen thermogravimètrique confirme une élimination incomplète de l'épaississant.

3.2.3.2 - Examen thermogravimètrique :

Nous avons étudié le comportement thermique des épaississants dans les proportions indiquées, après séchage dans l'étuve à 120°C pendant 4 heures, pour vérifier tout d'abord l'élimination des produits, ceux-ci ne doivent pas laisser de "cendres" afin d'éviter toute contamination possible du téflon, et par suite augmenter sa mouillabilité.

Les résultats de la figure n°26 montrent que dans le cas du Latekoll, même à l'oxygène pur, l'élimination du liant à lieu à une température incompatible avec la température de frittage de la poudre (environ 380°C). L'élimination en atmosphère d'oxygène pur est par contre satisfaisante pour le Nobelacryl (courbe n°2).

Ce dernier résultat détermine également le cycle de température (temps de cuisson à faire subir à la poudre) : jusqu'à 300°C la perte du produit est faible (environ 20%) pour devenir beaucoup plus importante entre 300°C et 350°C (on arrive à 95% de perte), les 5% restants sont éliminés entre 350°C et 375°C.

.../...

3.3-Suite des opérations :

Le diagramme de procédé de frittage de la poudre P.T.F.E. en film mince, donné figure n°25,illustre les opérations nécessaires pour la réalisation de la couche hydrofuge (64). Cette réalisation comporte la projection (machine : photo n°1) sur un support métallique (doré et poli) d'une suspension dans l'eau de poudre de téflon (ex. T.7) et d'un liant acrylique (Nobelacryl 05) épaississant (viscosité cinématique de la suspension : 30 poises à 20°C).

L'ensemble support-préforme après sèchage (120°C) est cuit sous atmosphère oxydante (oxygène pur) pour fritter la poudre tout en éliminant le liant. Dans nos conditions de travail le cycle thermique est le suivant :

Température (°C)	Temps (min.)
20 à 300	90
300 à 370	60
370 à 380	30
380 à 20	30

En utilisant des thermocouples placés à l'intérieur du four nous avons mesuré les écarts par rapport à 370°C : on obtient un maximum de ± 10°C. Le balayage permanent en oxygène pur avec une surpression de 150 gr/cm2 et un débit supérieur à 100 l/heure nous permet d'obtenir un film blanc pur. Nous avons constaté qu'un faible débit donne un film gris, cette coloration disparaîssant quand on augmente le balayage (facilitant ainsi l'élimination totale du nobelacryl).

Le film de P.T.F.E. obtenu est ensuite décollé du support de transfert et dans certains cas compacté pour donner les caractéristiques définitives. L'étude et le contrôle de ces différentes opérations ont fait l'objet d'une publication séparée (75).

4 - Caractérisation de la structure :

Etant donné que la structure hydrofuge présente des propriétés propres aux deux milieux (filtrant et hydrofuge), nous avons mesuré les paramètres caractéristiques les plus importants de chaque milieu.

.../...

4.1 - Milieu filtrant :

Nous avons procédé aux déterminations des paramètres caractéristiques classiques de plaques poreuses (cf. II-4.2.). Dans le cas de la porosimétrie à mercure, la pression capillaire du système "mercure - P.T.F.E. "(III.11) :

$$P_c = \frac{2.\gamma_{LV^\circ} \cos\theta}{r}$$

aura les valeurs suivantes :

γ_{LV° : 480 dynes/cm à 20 °C

θ : 150°, valeur donnée par FOX et ZISMAN (66).

Les autres déterminations sont semblables à celles données pour les frittés de nickel.

4.2 - Milieu hydrofuge :

Les grandeurs accessibles à l'expérience sont : l'angle de contact, la tension superficielle et, dans le cas d'un milieu poreux, la hauteur de rétention capillaire. Ces paramètres et les relations thermodynamiques qui ont été données précédemment (cf. 2.1) permettront de caractériser la mouillabilité de notre structure hydrofuge.

4.2.1 - Angle de contact - Méthode de la goutte posée

Les méthodes de détermination des angles de contact sont nombreuses. Comme le fait remarquer ADAM (77) elles se heurtent toutes à des difficultés pour deux raisons :

a) l'angle dépend de la tension superficielle du liquide au niveau de la surface. ADAM insiste encore sur l'effet de la contamination de la surface liquide qui tend à diminuer l'angle de contact. Dans notre cas la formation de carbonate de potassium, provenant de la pollution par l'air de la solution alcaline, est une cause de dispersion des résultats;

b) l'angle est rarement défini mais peut avoir différentes valeurs entre deux limites suivant que le liquide est susceptible d'avancer sur une surface sèche ou de reculer sur une surface auparavant mouillée. La rugosité de la surface joue beaucoup.

Pour commencer nous avons étudié des surfaces polies de P.T.F.E. à l'aide de la méthode de la goutte posée. Il s'agit d'une méthode très ancienne mais offrant plusieurs procédés qui diffèrent par la manière de mesurer l'angle de contact. Nous avons pris le

... / ...

procédé mis au point à l'Institut Français du Pétrole (78). A partir de la photo du profil de la goutte qui est une méridienne de la surface, on détermine les "facteurs de forme" d/D et h/D d'après la figure n° 27. Il y a une relation biunivoque, établie sur programme FORTRAN, entre ces rapports et la valeur de θ (angle de contact pris à l'intérieur de la goutte). La précision de la mesure est de $\pm$ 2°.

4.2.2 - Tension superficielle et tension d'adhésion

La méthode précédente est difficilement applicable dans le cas de surfaces poreuses et nous lui avons préféré une technique basée sur la détermination simultanée de la tension superficielle et de la tension d'adhésion qui nous permettra d'obtenir indirectement l'angle de contact superficiel au niveau de la surface rugueuse (l'angle de contact à l'intérieur des pores étant mesuré par une troisième méthode, qui sera décrite en 4.2.3.).

L'appareil utilisé est le tensiomètre de mouillage à deux balances de torsion jumelées, mis au point par GUASTALLA (79). La lame échantillon (figure n° 28 A) est faite dans notre cas à partir de films de téflon poreux alourdis par une fine lame d'or (afin d'éviter qu'ils ne se couchent à la surface de l'électrolyte). On décrit alors un cycle de mouillage en immergeant progressivement la lame liée au fil de la balance de torsion dans le liquide, puis en la ressortant. Les résultats obtenus dans le cas d'une lame rugueuse et d'une lame polie, sont reportés figure n° 33 (résultats corrigés en tenant compte de la poussée d' Archimède et de la profondeur vraie de la lame). On observe un phénomène net d'hystérésis d'où on déduit les tensions d'adhésion d'entrée (θ_E) et de sortie (θ_S).

Connaissant alors la tension superficielle ($\gamma_{LV°}$) obtenue par la deuxième balance à l'aide d'une lame de platine dépolie et parfaitement mouillable, voir figure n° 28 B, (méthode statique de WILHELMY) on en déduit les angles de contact d'entrée (θ_E) et de sortie (θ_S) par la relation classique (III-7) :

$$\mathcal{T} = \gamma_{LV°} \cdot \cos \theta$$

bien que la sensibilité de l'instrument soit de 1/20 ème de dyne/cm, la précision effective des mesures a été seulement de $\pm$ 1 dyne/cm.

... / ...

4.2.3 - Hauteur de rétention capillaire

Pour essayer d'obtenir l'angle de contact à l'intérieur des pores, nous avons eu recours à la méthode bulloscopique déjà décrite. La première étape consiste à déterminer le diamètre de plus gros pore (d_{max}) des films poreux en utilisant le Fréon 113 comme liquide mouillant ($\gamma_{LV°} \simeq 19$ dyne/cm à 20°C). Dans la deuxième étape, après séchage, on verse sur le film poreux de téflon la solution électrolytique et on détermine la pression (Pt) à laquelle le liquide traverse complètement le milieu poreux (la fermeture d'un circuit d'alarme nous signale la pénétration totale).

D'après l'expression (III-11) on aura :

$$\cos = \frac{d_{max} \cdot Pt}{4 . \gamma_{LV°}} \qquad \text{(III-16)}$$

d'autre part, on pourra calculer la hauteur de rétention capillaire (h)

$$h = \frac{Pt}{981 \times \rho} \quad \text{(cm)} \qquad \text{(III-17)}$$

$\gamma_{LV°}$ et ρ étant la tension superficielle et la densité de la solution électrolytique à une température donnée.

5 - Caractéristiques obtenues en fonction des paramètres opératoires et d'utilisation :

Les grandeurs mesurées ayant une étroite relation avec les deux fonctions principales de la structure hydrofuge : permettre le passage du gaz réactif (en milieu filtrant) et donner un grand pouvoir antimouillant (milieu hydrofuge), nous présentons séparément les résultats obtenus.

5.1. - Milieu filtrant

Ayant fixé la granulomètrie, l'atmosphère et le cylce "température" - temps de cuisson (cf. 3.3), nous pouvons suivre sur la figure n°29 l'influence de la pression de compactage sur le diamètre moyen de pores (dm) et sur la porosité accessible au Hg ($\mathcal{E}$). Nous constatons que pour réduire dm de 24 μ à 1 μ il nous faut une forte pression à chaud (environ 200 kg/cm2 à 110°C) réduisant en même temps de moitié $\mathcal{E}$ initial du film poreux de téflon. Ces valeurs sont données avec une précision de l'ordre de ± 10% en raison de la difficulté du compactage.

.../...

La figure n° 30 nous permet d'examiner les modifications apportées par le compactage sur la distribution différentielle de dimensions des pores. Il est clair que sous pression les gros pores tendent à disparaître et la distribution différentielle des pores plus fins est réduite de moitié.

Les variations des coefficients de perméabilité de DARCY (P_o) et d'efficacité du filtre ($\mathcal{Z}$) sont données dans la figure n° 31 pour différentes dm. Les valeurs de P_o augmentent linéairement avec dm tandis que $\mathcal{Z}$ suit une loi de nature hyperbolique.

Comparées aux plaques de nickel fritté (dm et épaisseurs semblables) les valeurs mesurées ici sont plus faibles.

5.2 - Milieu hydrofuge :

Comme l'angle de contact est à la base du concept de la mouillabilité, nous l'avons tout d'abord mesuré sur des gouttes de différentes solutions aqueuses de KOH déposées sur une surface polie de P.T.F.E.; ainsi nous avons pu connaître la tendance à la mouillabilité pour les concentrations d'électrolyte couramment utilisées. La planche n° 3 représente des photographies de gouttes étudiées à l'air ambiant (20 °C et 50 % d'humidité relative). Les photos de gouttes d'eau bidistillée(n° 1-A et n° 1-B) montrent bien que le volume de la goutte ne change pas sensiblement l'angle de contact (θ) à partir d'un certain volume minimum (dans notre cas d'environ 15 mm3), la précision de notre mesure étant de $\pm$ 3°.

Bien que les modifications des solutions de potasse par le dioxyde de carbone soient toujours possibles, nous n'avons pas constaté de variations sensibles de θ pour des temps allant jusqu'à 1 heure.

Les différentes valeurs de θ sur une surface polie de P.T.F.E. sont représentées dans la figure n° 32. On peut constater que θ varie de façon linéaire avec la normalité des solutions aqueuses de KOH. Cette croissance de θ avec la normalité est toutefois inférieure à celle observée pour les valeurs de tensions superficielles($\gamma_{LV°}$).

Comme le phénomène de mouillage n'est pas réversible, c'est-à-dire qu'il faut fournir un peu plus de travail en mouillant le P.T.F.E. qu'il n'en est récupéré en le démouillant, nous avons étudié les cycles d'"hystéresis de mouillage" ou "hystérésis de l'angle de contact" ($\Delta\theta$) tracé avec des lames de P.T.F.E. (rugueuse et polie) à différentes normalités de solutions aqueuses de KOH à 20 °C. Nous constatons sur la figure n° 33 que le cycle de mouillage corrigé est d'autant plus petit que la lame est lisse (on passe de $\Delta\theta$ 27 ° à 7°) ce qui nous amène à lier l'hystérésis à la rugosité de la surface solide. Les essais faits sur des lames rugueuses (film poreux de P.T.F.E. non compacté)montrent un agrandissement du cycle, lequel est dû plus à l'augmentation de la tension d'entrée (- 56 dynes/cm au lieu de - 38,5 dynes/cm) qu'à la diminution de la tension de sortie (- 17,5 dynes/cm au lieu de - 28,5 dynes/cm).

... / ...

N° 1-A - Eau bidistillée (V 27,42mm^3)

N° 1-B - Eau bidistillée (V 43,86mm^3)

N° 2 - Solution aq. de KOH 3N

N° 3 - Solution aq. de KOH 6N

N° 4 - Solution aq. de KOH 9N

N° 5 - Solution aq. de KOH 12N

PLANCHE N° 3 - Différentes gouttes (x 10) déposées sur une surface polie de P.T.F.E. à 20°C.

En tenant compte des valeurs de tension d'adhésion d'entrée donnée par la lame rugueuse de P.T.F.E., nous avons calculé les angles de raccordement (θ_E) correspondant aux différentes normalités des solutions aqueuses de KOH (figure n° 34). On constate une croissance des valeurs θ_E en fonction de la normalité plus importante que celle montrée dans la figure n° 32 pour une surface polie de P.T.F.E. On reporte aussi sur la figure 34 les valeurs calculées du travail d'adhésion ($W_A^{\ddagger}$) et du coefficient d'étalement final ($S_{LV°/SV°}$) correspondant. A tout moment on vérifie la condition de "non mouillage" :

$$-2.\gamma_{LV°} \leqslant S_{LV°/SV°} \leqslant -\gamma_{LV°}$$

car le travail de cohésion ($W_C^{\ddagger}$) de ces solutions aqueuses est beaucoup plus grand que le travail d'adhésion ($W_A^{\ddagger}$) calculé. Les systèmes P.T.F.E.-solutions aqueuses de KOH à 20°C présentent donc un caractère bien hydrophobe.

La rétention capillaire à la potasse est également une caractéristique importante des films poreux considérés. La figure n° 35 donne les valeurs mesurées (courbe n° 1) de la hauteur de rétention capillaire (h) à la KOH 6 N à 20 °C pour différents films, en retenant comme caractéristiques le diamètre de plus gros pore (d_{max}) à la bulloscopie (alcool/air) ainsi que le diamètre moyen de pores correspondant (d_m). Nous pouvons voir que l'allure hyperbolique de la courbe n° 1 passe de 1600 cm pour $d_m = 1\,\mu$ à 22 cm pour $d_m = 24\,\mu$. Les courbes n° 2 et 3, résultant des données de calculs de h pour des angles de contact de 110° (surface polie) et 128° (surface rugueuse) des systèmes P.T.F.E. - KOH 6 N à 20 °C, limitent pratiquement la courbe n° 1 (valeurs mesurées), ce qui nous fait supposer un angle de contact à l'intérieur des pores compris entre ces deux valeurs (110 ° et 128 °).

Tenant compte des valeurs de h mesurées (figure n° 35) et considérant que l'emplacement des électrodes dans les piles à combustible exige la rétention d'une colonne d'électrolyte supérieure à 70 cm, nous prenons seulement en considération les films poreux de P.T.F.E. de d_{max} inférieur à $20\,\mu$.

Les paramètres caractéristiques de différents films poreux de téflon sont regroupés dans le tableau n° VIII où on prend en considération ceux définissant la structure hydrofuge développée.

.../...

TABLEAU N° VIII

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES FILMS POREUX DE TEFLON

(pour l'air - KOH 6 N - 20°C)

N	L	d_m	d_{max}	ε	π	P_o	Z	h
-	mm	μ	μ	%	Lt/h-gr	μ^2	10^{-3}	cm
1	0,22	24	40,8	70	1,720	0,195	0,338	22
2	0,18	10	13,7	50	0,675	0,063	0,630	100
3	0,17	5	6,3	40	0,450	0,039	1,560	250
4	0,16	1	1,2	28	0,300	0,024	24,000	1600

6 - Conclusions :

La présente étude montre que l'on peut réaliser des structures poreuses de P.T.F.E. de caractéristiques déterminées. L'analyse des propriétés capillaires de ces films poreux nous a montré que l'on avait intérêt, pour éviter les fuites de potasse, à prendre des films ayant un diamètre de plus gros pores inférieur à 20 , valeur qui semble encore compatible avec une perméabilité correcte vis-à-vis des gaz. Nous étudierons plus en détail dans le chapitre V ces influences en nous référant aux performances électrochimiques.

Nous n'avons ici décrit, pour comprendre les paramètres structuraux, qu'un seul procédé de frittage. Du point de vue pratique l'industrialisation de cette technique s'est révélée assez délicate et nous avons par la suite été amenés à mettre en oeuvre de nouveaux procédés basés sur la projection électrostatique de poudres de P.T.F.E. (sans aucun agent stabilisant de suspension) qui, comme nous le verrons au chapitre V, nous ont donné des résultats comparables.

Remarquons, avant de conclure, qu'indépendamment de leur emploi pour la réalisation d'électrodes à gaz, les films étudiés pourraient trouver d'autres applications industrielles, par exemple : comme filtre pour retenir, coaguler, séparer de l'eau en suspension sous forme d'émulsion ou de gouttelettes, de gaz et de liquides non miscibles.

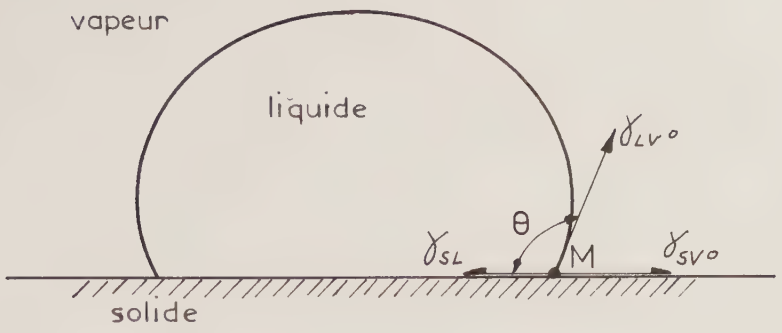


Figure n° 22 - Goutte de liquide sur une surface solide

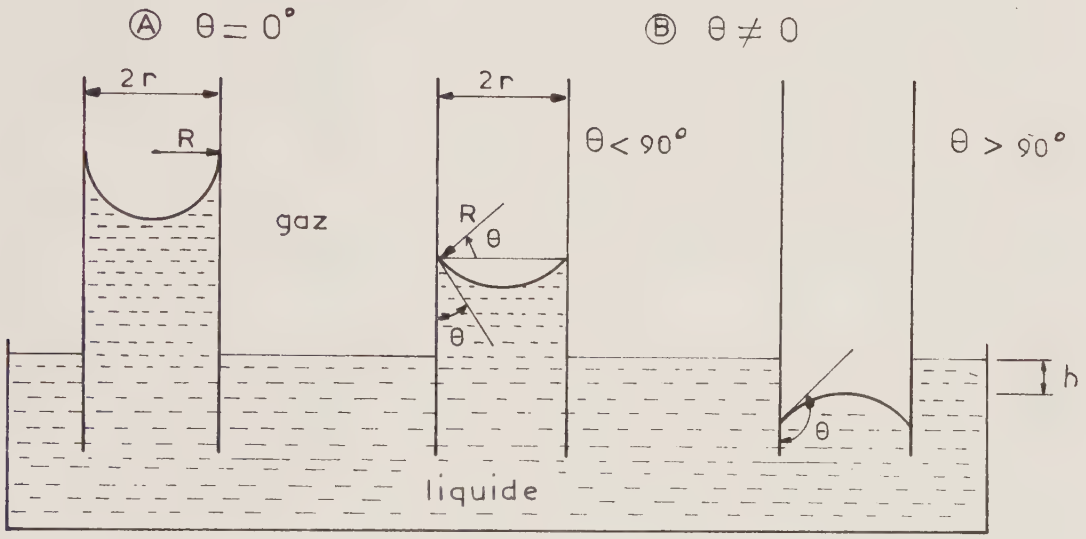


Figure n° 23 - Equilibre d'une interphase dans un tube capillaire

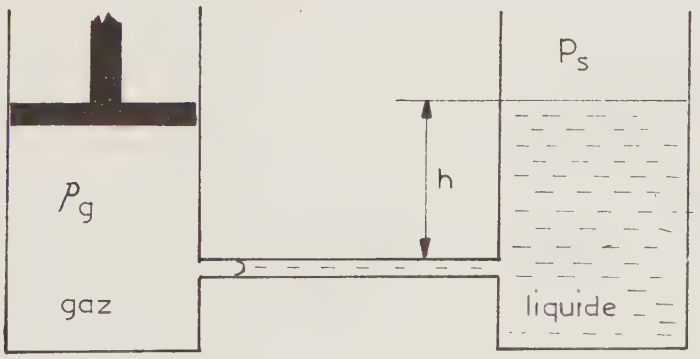


Figure n° 24 - Conditions de stabilité hydrostatique

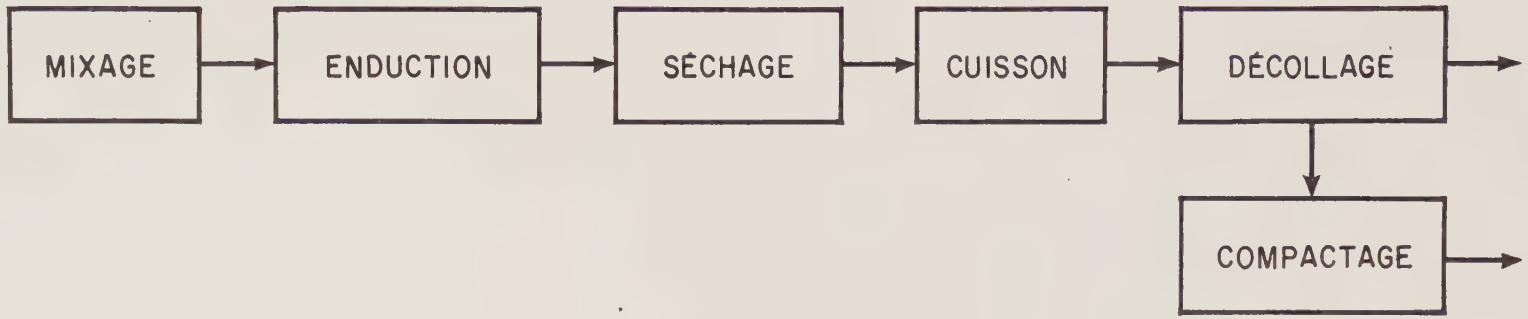
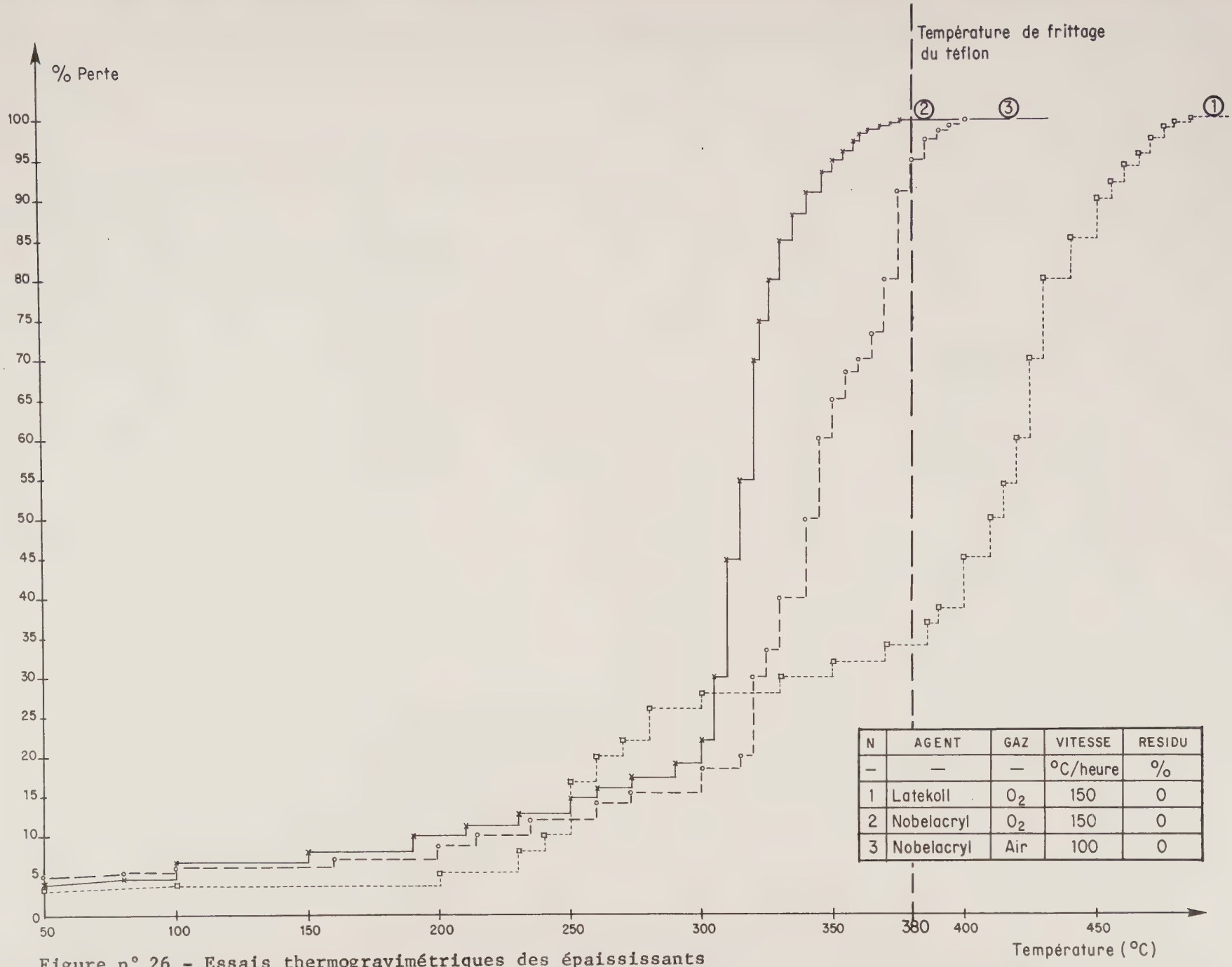


Figure n° 25 - Procédé de frittage de poudre P.T.F.E.



N	AGENT	GAZ	VITESSE	RESIDU
—	—	—	°C/heure	%
1	Latekoll	O_2	150	0
2	Nobelacryl	O_2	150	0
3	Nobelacryl	Air	100	0

Figure n° 26 - Essais thermogravimétriques des épaississants

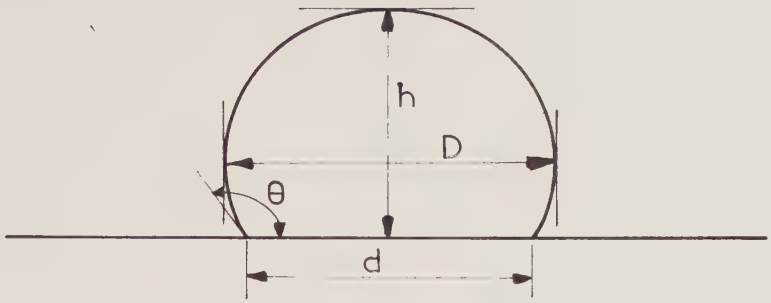


Figure n° 27 - Facteurs de forme de la goutte d/D et h/D

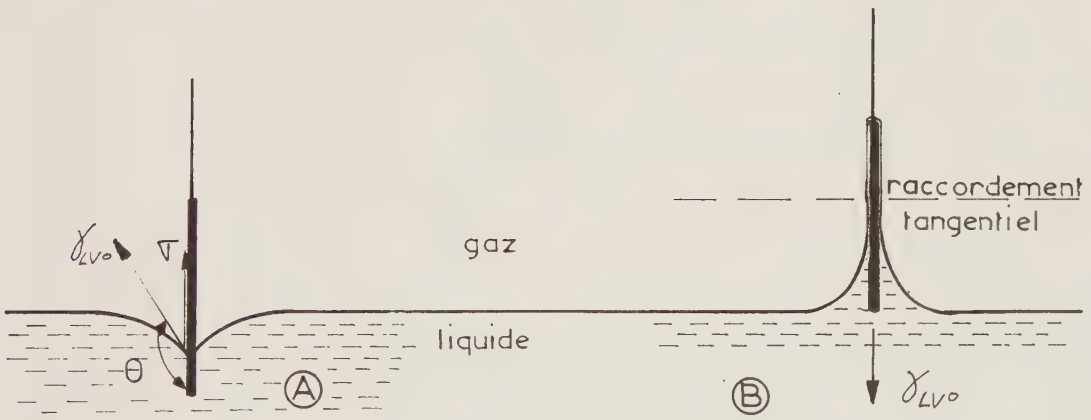


Figure n° 28 - Tension d'adhésion (∇) et tension superficielle (γ_{LV°)

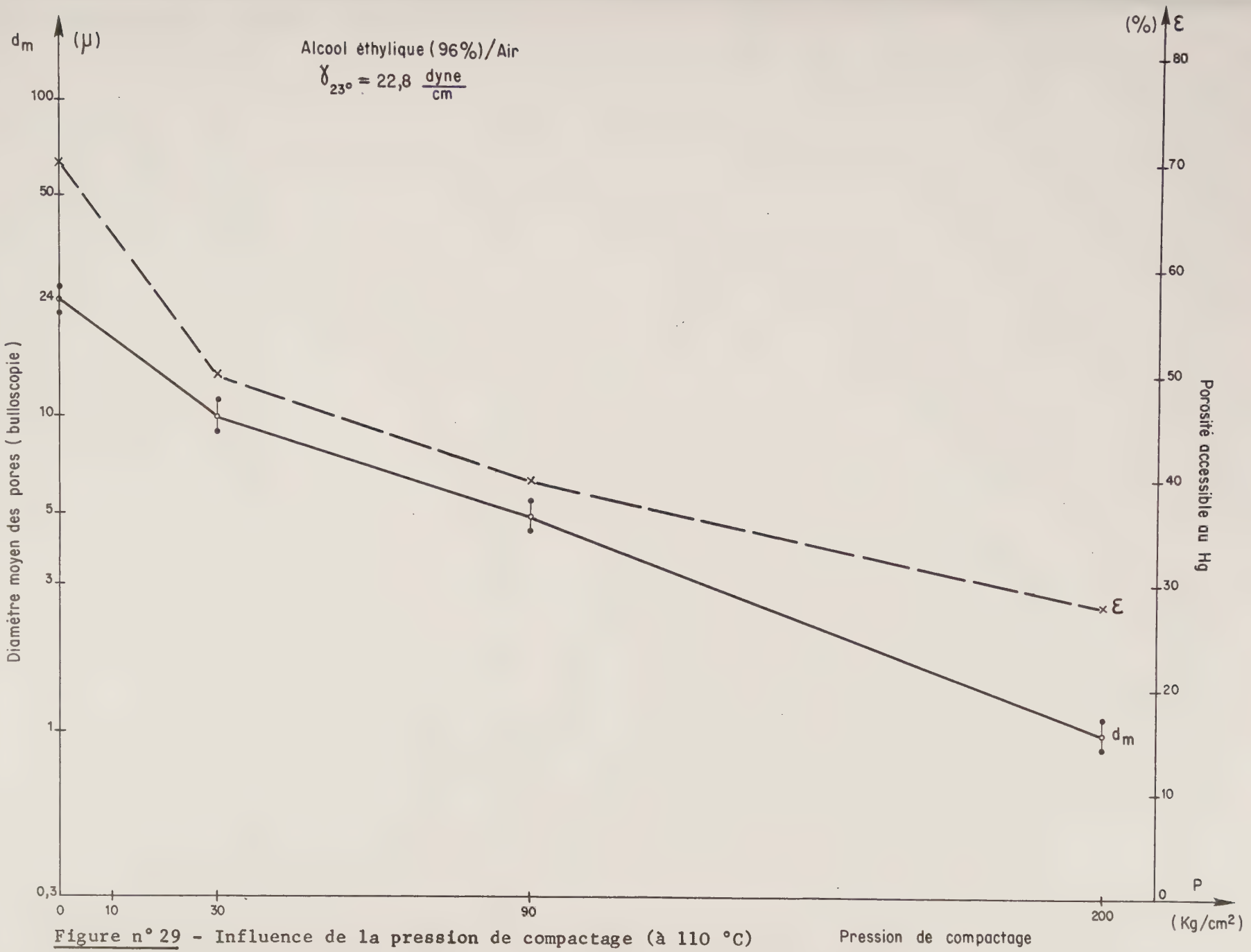


Figure n° 29 - Influence de la pression de compactage (à 110 °C)

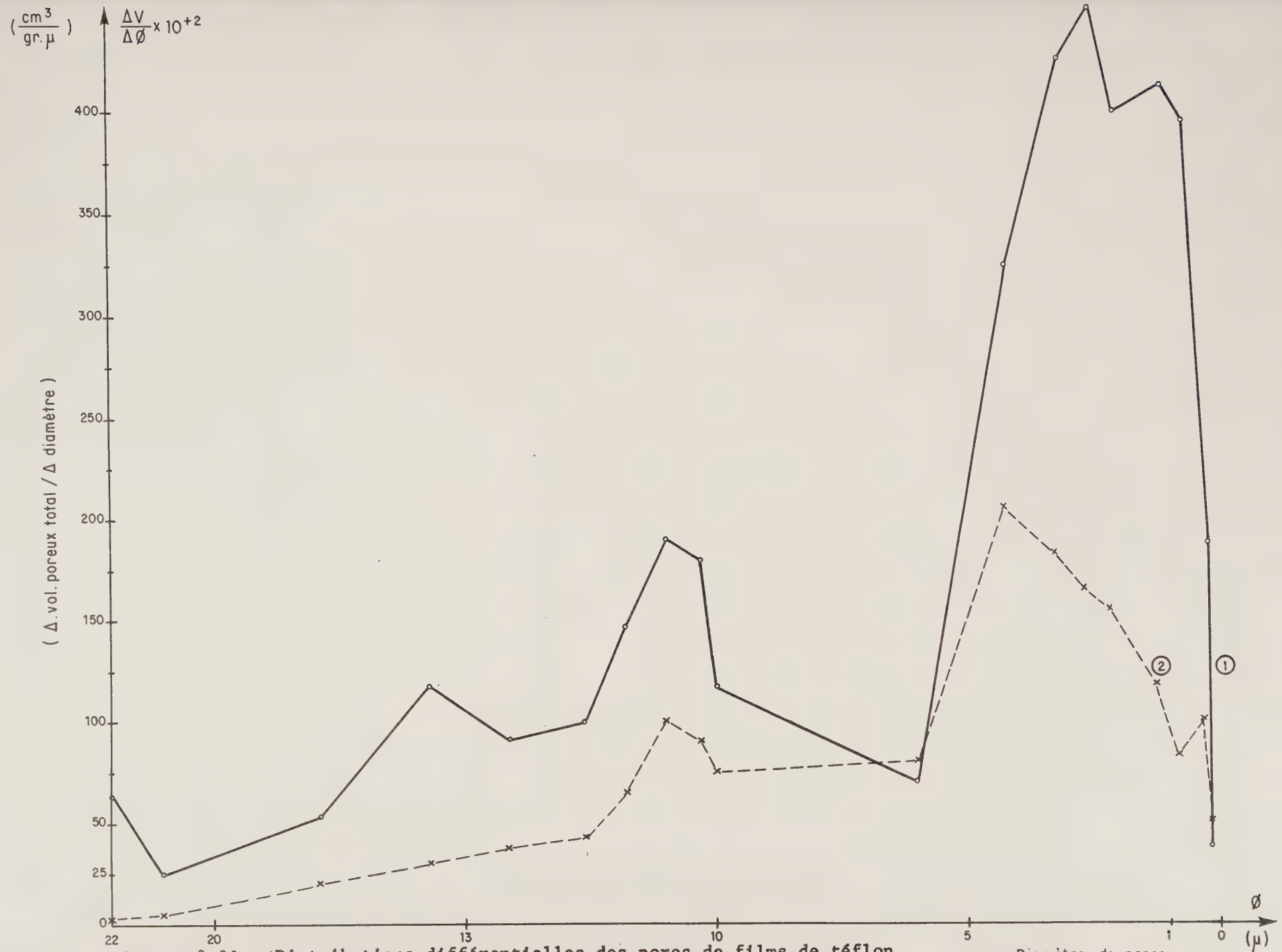


Figure n° 30 - Distributions différentielles des pores de films de téflon
Compactage à: ①- 0 kg/cm2 , ②- 30 kg/cm2 et 110 °C

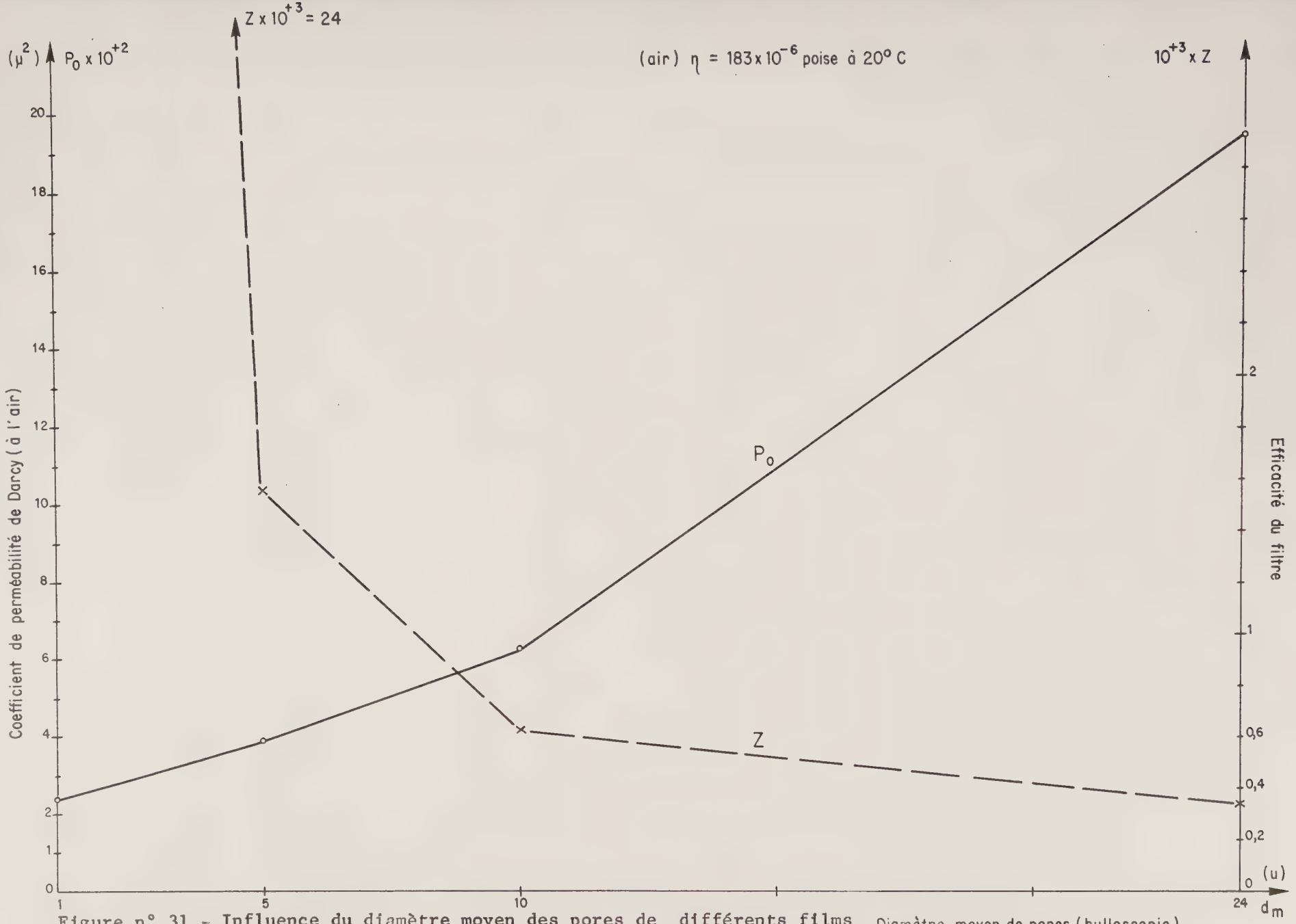


Figure n° 31 - Influence du diamètre moyen des pores de différents films de téflon

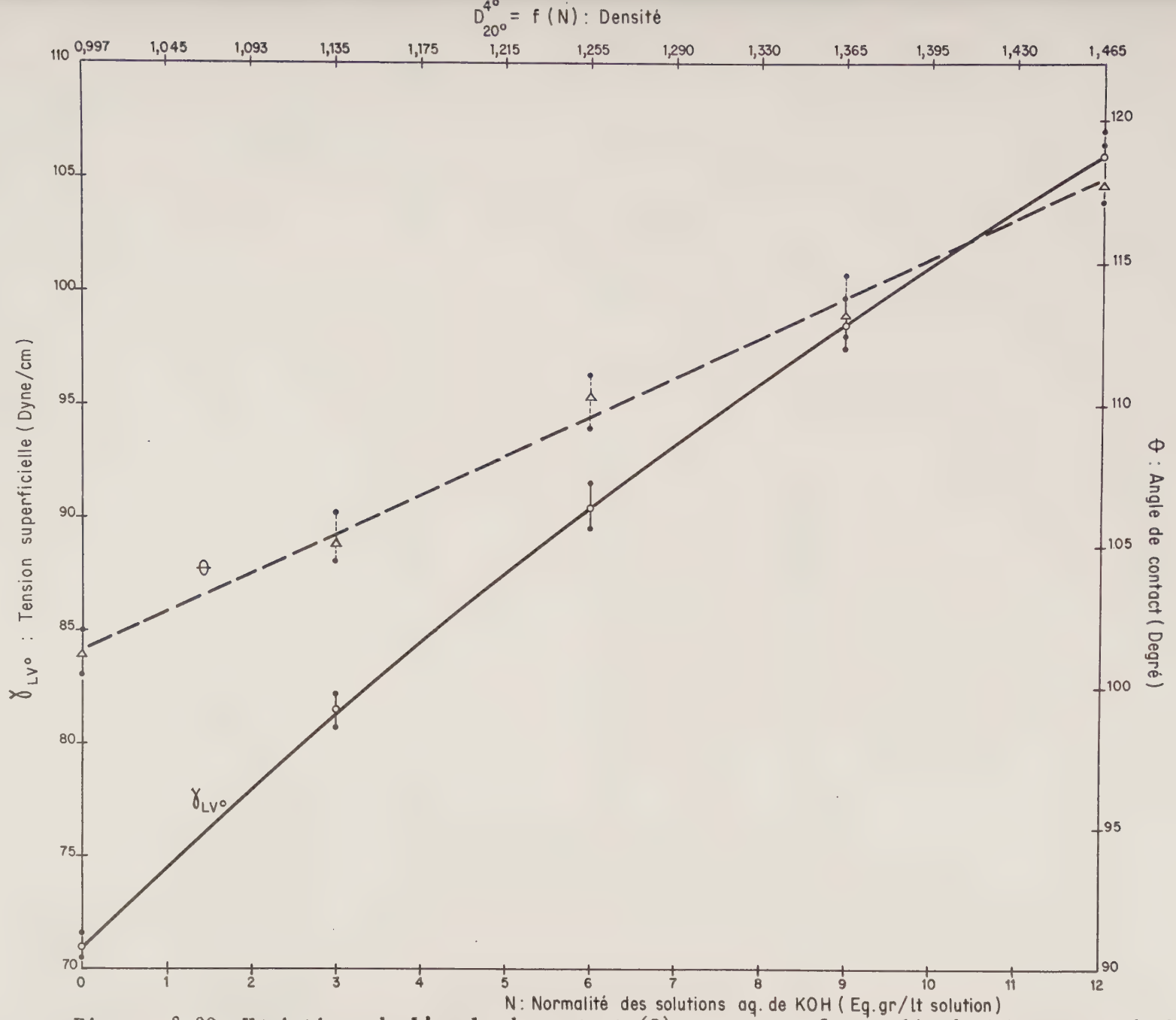
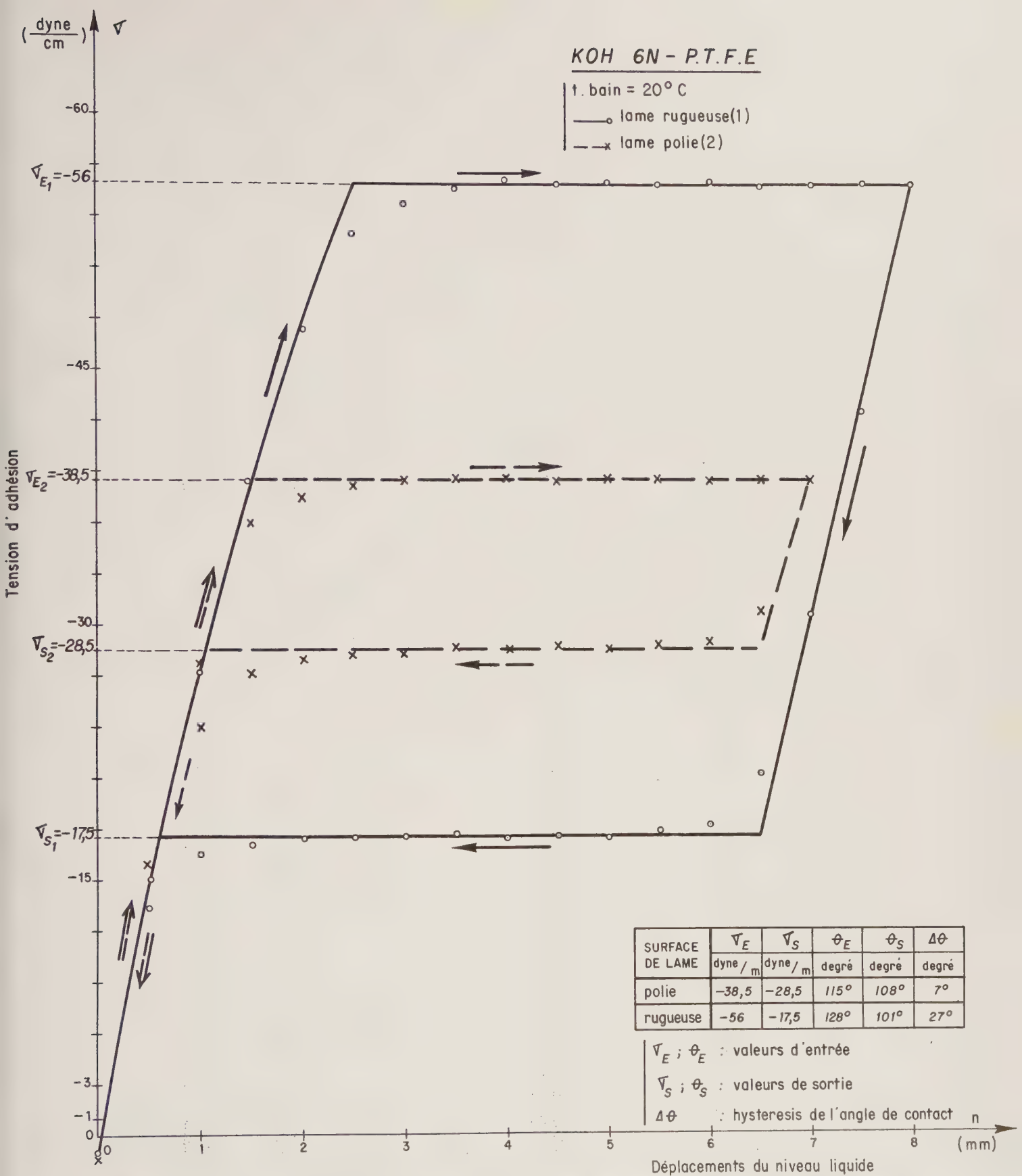


Figure n° 32 -Variations de l'angle de contact (Θ) sur une surface polie de P.T.F.E. et de la tension superficielle ($\gamma_{LV°}$) pour différentes normalités des solutions aqueuses de KOH à 20 °C



SURFACE DE LAME	∇_E dyne/m	∇_S dyne/m	θ_E degré	θ_S degré	$\Delta\theta$ degré
polie	-38,5	-28,5	115°	108°	7°
rugueuse	-56	-17,5	128°	101°	27°

∇_E ; θ_E : valeurs d'entrée

∇_S ; θ_S : valeurs de sortie

$\Delta\theta$: hysteresis de l'angle de contact

Figure n° 33 - Cycles de mouillages corrigés des systèmes KOH 6 N P.T.F.E. (rugueuse et polie) à 20 °C

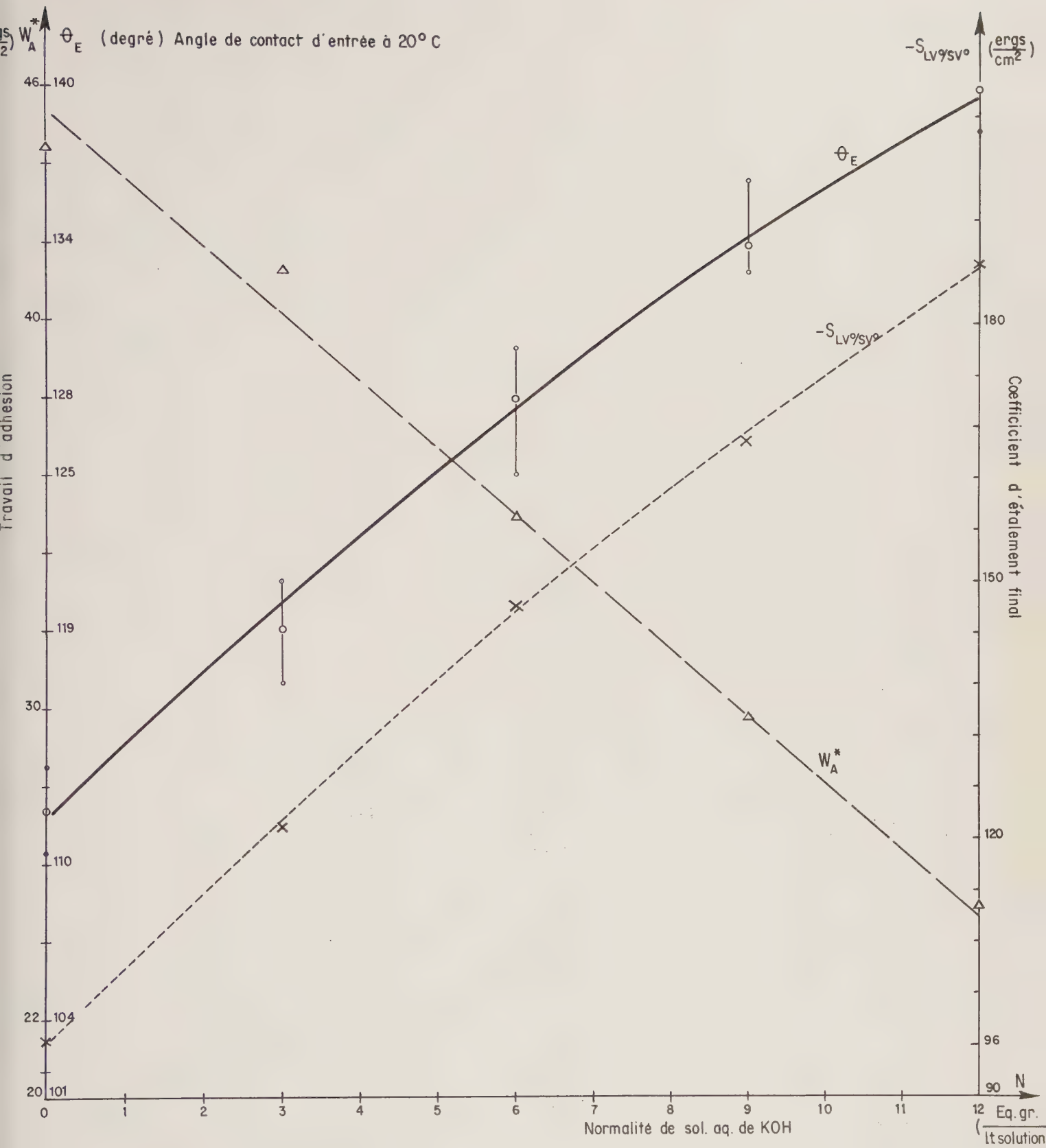
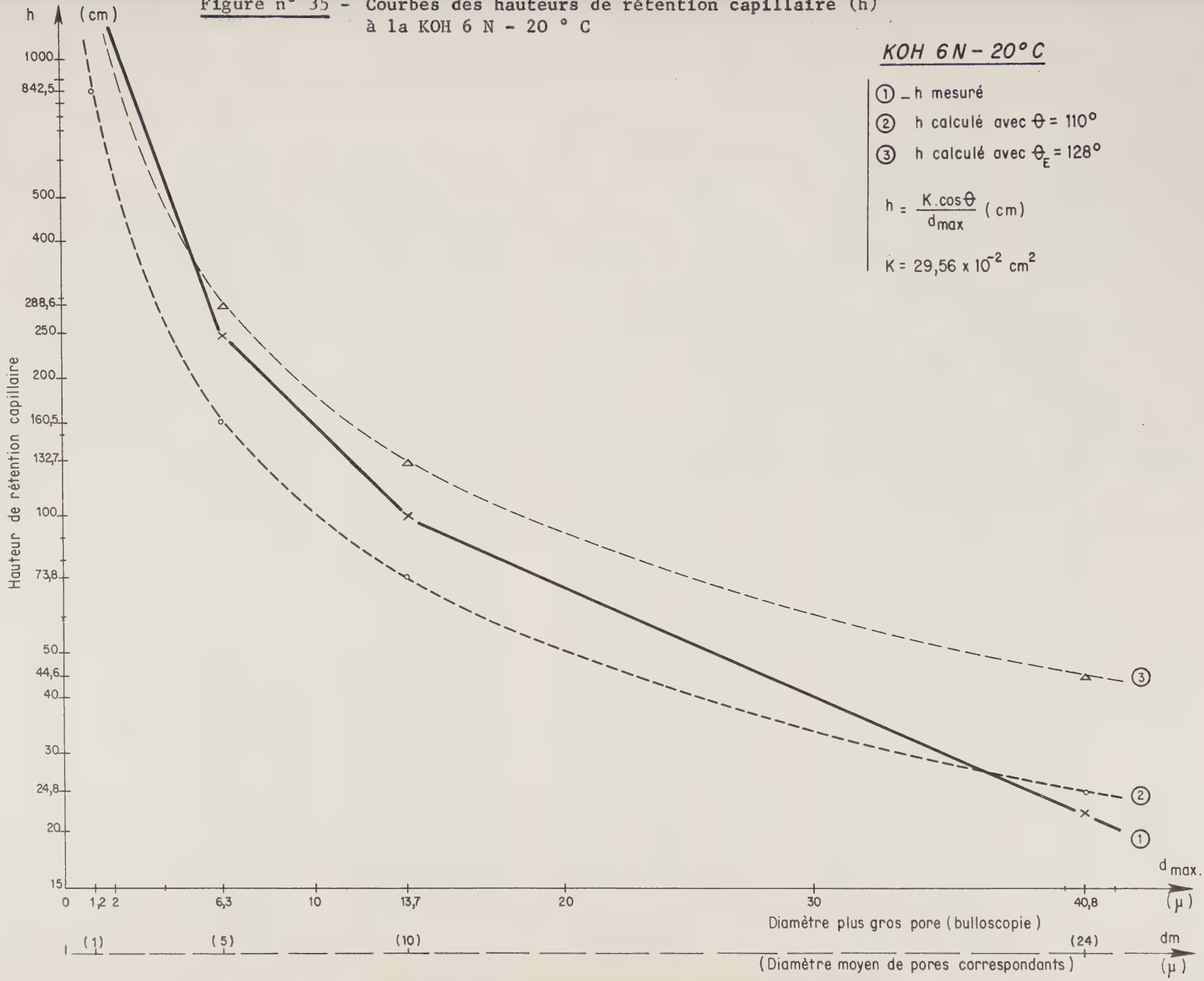


Figure n° 34 - Influence de la normalité de solutions aqueuses de KOH à 20 °C

Figure n° 35 - Courbes des hauteurs de rétention capillaire (h) à la KOH 6 N - 20 ° C



- IV - ETUDE DE LA STRUCTURE CATALYTIQUE ET DE L'ELECTRODE COMPLETE

A - Remarque générale

En pratique, la structure catalytique, réalisée à partir de poudres de charbon platinées ou argentées, est située entre les deux couches support et hydrofuge, pour faire l'électrode. Elle n'est pas assez solide pour être étudiée séparement. Nous nous intéresserons donc, dans ce chapitre, à l'étude des principales propriétés physiques de l'électrode complète en insistant plus particulièrement sur les modifications apportées à la poudre catalytique par les impératifs de réalisation. Nous réserverons le chapitre V à l'étude systématiques de l'optimisation des performances électrochimiques dans les conditions de fonctionnement en piles à combustibles.

1 - Propriétés exigées de la structure catalytique

La structure catalytique a pour rôle principal de permettre aux réactions électrochimiques: oxydation de l'hydrogène-réduction de l'oxygène (cf I - 2), de se dérouler avec une vitesse appréciable. En ce qui concerne l'activation de l'hydrogène, on sait d'après les nombreuses données de catalyse classique que les métaux du groupe du platine ou encore mieux leurs mélanges (80 à 82) sont très actifs et ceci à température ambiante. L'activation de l'oxygène en milieu alcalin peut se faire avec l'argent ou d'autres espèces catalytiques actives (83 à 85) ou simplement avec des charbons actifs. L'argent a une affinité spéciale pour l'oxygène mais sensiblement moins marquée que celle du palladium pour l'hydrogène (86).

Dans la mise au point de cette structure, le mg/cm2 est aussi une variable qui nous oblige techniquement à utiliser la plus faible quantité possible de métaux précieux, tout en maintenant un nombre de sites actifs tel que la vitesse de réaction globale ne soit pas affectée. La méthode classique consiste à disperser le catalyseur sur un support de grande surface spécifique, mais, dans le cas présent, il est indispensable que le support soit lui-même conducteur; pour cela, nous retenons le charbon. La dispersion des espèces catalytiques sur le charbon sera optimisée afin d'assurer l'étalement des sites actifs.

Ce rôle d'activation des réactions électrochimiques n'est pas le seul et il se dégage de l'étude du mécanisme réactionnel des électrodes de diffusion à gaz (87 à 92) que la structure catalytique doit être suffisemment poreuse pour faciliter les phénomènes de transport de masse, tout en assurant la stabilité hydrostatique de l'interphase gaz-électrolyte. La structure cataly-

..../...

tique sera donc réalisée en incorporant des liants organiques aux poudres de charbon pour les consolider structuralement en couche mince. On devra donc conserver la microporosité très développée du charbon de départ, les micropores permettant l'alimentation en gaz réactif au sein de l'électrolyte baignant les macropores entre les grains de charbon, afin d'avoir la surface développée maximale del'interphase gaz-électrolyte (16 à 18).

Pour assurer la stabilité de l'interphase gaz-électrolyte à l'intérieur de la structure, on part de l'idée que l'on a intérêt à renforcer les propriétés naturelles hydrofuges du charbon, donc à choisir un liant lui-même hydrofuge. Ainsi, la structure catalytique sera réalisée par des mélanges de charbon-liant hydrofuge dont nous optimiserons la nature et les proportions.

Indépendamment de ces propriétés spécifiques de la structure catalytique, il est évident qu'il faut rechercher une bonne adhérence de celle-ci, à la fois sur le fritté de nickel et sur la couche hydrofuge.

2 - Méthode de réalisation de la structure catalytique

Tenant compte des propriétés exigées ci-dessus, nous avons développé un procédé de fabrication d'électrodes (brevet français N° 174.117 - novembre 1968) qui a pu être industrialisé. Nous donnons, planche n° 4, la micrographie de la structure des électrodes et décrivons ci-dessous les principaux aspects de réalisation.

2. 1. Principe de mise en oeuvre

La structure catalytique est réalisée par projection en couches fixes sur le fritté de nickel d'un agrégat de poudre catalytique, cette poudre étant mise en suspension dans un liquide mouillant qui contient une dispersion de polymère fluoré sans aucun autre agent stabilisant. Après pulvérisation, la structure catalytique est consolidée thermiquement, puis on effectue le placage de la couche hydrofuge.

2. 2. Suite des opérations

Le diagramme de procédé de fabrication d'électrodes à gaz, donné sur la figure n° 36, illustre les opérations nécessaires pour la réalisation des anodes (H_2) et cathodes (O_2). Nous avons effectué de préférence le placage final de la couche hydrofuge afin de mieux maîtriser l'opération "cuisson" (température et atmosphère). Nous avons également mis au point une voie plus

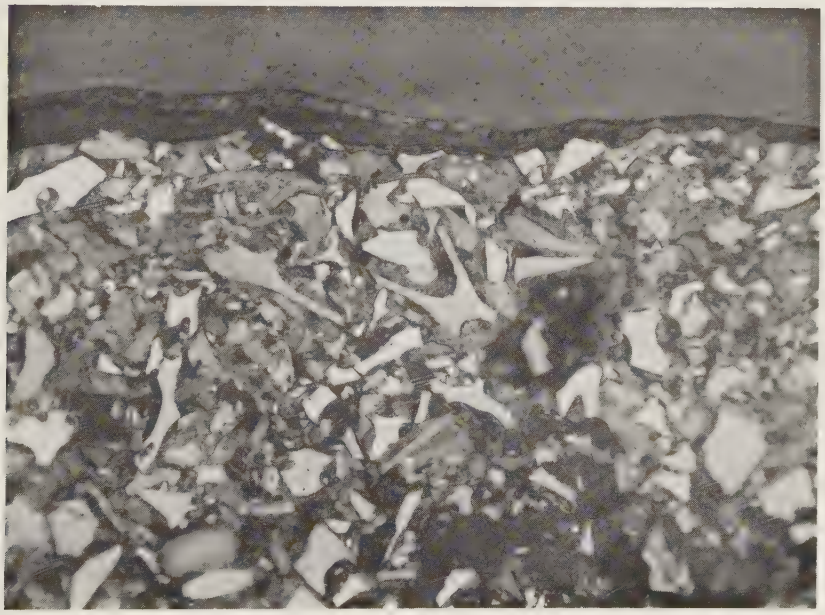
.../...

Structure hydrofuge (Téflon fritté)

Structure catalytique (Charbon Ag + Téflon)

Structure support (Ni fritté)

N° 1 - Structure générale de
l'électrode (x 60)



N° 2 - Structure catalytique en charbon Ag
avec téflon (x 400)

PLANCHE N° 4 : MICROGRAPHIES EN COUPE OBLIQUE DE L'ELECTRODE A GAZ

industrielle (indiquée en pointillés fig. n° 36) qui évite la réalisation indépendante de la couche hydrofuge, mais qui ne sera pas décrite ici.

2. 3. Choix des matières premières

2.3.1. Liants hydrofuges

Parmi les liants susceptibles d'avoir des propriétés hydrofuges, nous avons étudié : le polyméthyle métacrylate d'ammonium, les paraffines et le téflon. Nous avons finalement retenu le téflon pour sa faible énergie surfacique, sa haute résistance à l'oxydation (défaut de la paraffine) et son excellente résistance aux traitements de cuisson.

La dispersion aqueuse utilisée : Teflon "30" de Du Pont de Nemours, présente les caractéristiques suivantes :

- densité de la dispersion : 1,5 g/cm3
- densité de la résine frittée : 2,18 - 2,26 g/cm3
- solide (P. T. F. E.) : 59 - 61 %
- Agent mouillant non ionique : 5,5 - 6,5 %
- viscosité dynamique : 15 centipoises à 20°C
- p. H. $\simeq$ 10

Les propriétés spécifiques du solide (P. T. F. E.) ont été données au chapitre III.

2.3.2. Supports de charbon

Les charbons actifs sont des matériaux complexes avec des propriétés physicochimiques variables selon l'origine, la calcination, les traitements d'activation auxquels ils sont soumis.

Nous avons étudié de nombreux échantillons, et finalement, retenu les deux charbons dont les principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau n° IX.

.../...

T A B L E A U N° IX

CARACTERISTIQUES DES CHARBONS ACTIFS

Analyses	NORIT BRX	ENGELHARD à 5% Pt
Carbone	93,8 %	Pt : 4,89 %
Cendres	1,73 - 1,75 %	10,36 %
Spectrographie des cendres	Ba-Sr-Si-Mg-Fe Al-Ca-Na-Ti-Cu-B	Si-Pt-Al-Cu-Ag Na-K-Ca
Si O_2 (rapport au charbon)	1,02 %	3,47 - 3,55 %
Densité des grains	0,37 g/cm3	0,42 g/cm3
Densité structurale	2,19 g/cm3	1,24 g/cm3
Surface spécifique	1 600 m2/g	1 020 m2/g
Vol. poreux total	1,87 cm3/g	1,65 cm3/g
Vol. Micropores (*) ($\phi < 0,1\ \mu$)	0,65 cm3/g (34,7%)	0,33 cm3/g (20%)

(*) Le critère de séparation des pores en macro et micropores tient compte des différents types de diffusion des gaz qui peuvent se produire à l'intérieur des pores, sachant que le libre parcours moyen des molécules à température et pression normales est proche de 0,1 μ .

Le charbon NORIT présente une plus grande surface spécifique et un pourcentage plus élevé du volume total des pores situés dans la zone des micropores ce qui, comme nous le verrons plus loin, semble faborable du point de vue performances électrochimiques.

.../...

2.4. Etude et contrôle des différentes opérations

2.4.1. Préparation des poudres catalytiques de charbon

Etant donné que le procédé de fabrication doit être facilement transportable industriellement, nous avons mis en oeuvre des traitements catalytiques aussi simples que possible, permettant les bonnes performances électrochimiques des électrodes.

2.4.1.1. Pour l'oxygène

Nous avons utilisé le charbon actif comme support de catalyseur et avons réalisé deux types différents d'imprégnation d'argent (voie aqueuse et voie ammoniacale). L'importance de la mouillabilité de la solution imprégnante sur le charbon nous a conduits à analyser les tensions superficielles en fonction de la température de ces solutions. La figure n°37 représente les valeurs mesurées ; on constate l'inversion de pente de la solution aqueuse de NO_3Ag à 10% par rapport à la solution ammoniacale d'argent.

Le mouillage sur le charbon étant amélioré quand les tensions superficielles sont plus faibles, on a intérêt à traiter différement ces solutions imprégantes. Pour la solution aqueuse de NO_3Ag, on est limité en température par la réduction directe de l'argent à partir de 45-50°C.

Préparation n°1

On additionne à la poudre de charbon une quantité calculée de solution aqueuse de NO_3Ag pour obtenir une pâte, laquelle est séchée à l'air pendant plusieurs heures et réduite à l'hydrogène pendant une heure. Les différentes proportions d'argent dans le charbon (de 3 à 15%) ont été préparées de façon aussi systématique que possible pour que les résultats soient représentatifs et reproductibles.

Cette préparation nous a permis de faire l'étude d'optimisation des performances électrochimiques de l'électrode à oxygène (air). C'est seulement depuis quelque temps que nous avons mis au point une poudre catalytique plus active (voir chapitre V) décrite ci-dessous.

Préparation n°2

La méthode fait appel à une dissolution d'argent dans l'ammoniaque formant normalement le complexe $Ag(NH_3)_2OH$. Cependant, si certaines précautions ne sont pas prises, cette solution peut conduire à la formation lente de nitrure d'argent ($N A_{g3}$) et d'amidure d'argent ($Ag NH_2$), solides qui se déposent au bout d'un temps plus ou moins long (pouvant atteindre quelques jours) et qui détonent au moindre contact. C'est l'argent fulminant de Berthollet (93).

Pour éviter la formation d'argent fulminant, une enquête bibliographique préconise que la solution ammoniacale d'argent soit mise, dès le début, en présence d'argent afin de provoquer la décomposition du nitrure au fur et à mesure

.../...

de sa formation et éviter ainsi le risque d'explosion.

La préparation de la poudre catalytique est la suivante (94) :

- dissolution à froid du sel d'argent dans une solution aqueuse ammoniacale en présence de grains d'argent

- la poudre de charbon imprégnée avec la dissolution ci-dessus forme une pâte homogène à faible viscosité, et séchée à l'étuve. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention du taux désiré (3 à 20% Ag). Finalement, la poudre dopée est étalée dans des nacelles et portée quelques heures à moyenne température à l'air et tamisée ensuite.

2.4.1.2. Pour l'hydrogène

Les poudres catalytiques contiennent du platine et du palladium qui sont incorporés différemment selon le support de charbon choisi.

Préparation n°1

Nous avons pris un charbon à 5% de Pt et additionné le Pd par simple imprégnation avec une solution aqueuse de Cl_2Pd suivie d'un séchage à l'air de plusieurs heures et une réduction à l'hydrogène de deux heures. Différents rapports de Pt/Pd dans le charbon ont pu être préparés de façon systématique.

Comme précédemment pour l'oxygène, la préparation n°1 a permis de faire l'optimisation électrochimique des électrodes à hydrogène. Plus récemment, nous avons mis au point (95) une poudre catalytique plus active dont la préparation est indiquée ci-dessous.

Préparation n°2

Notre objectif a été d'obtenir une bonne répartition des noirs de Pt et de Pd sur la grande surface spécifique du charbon de départ. Les électrodes réalisées jusqu'à présent contenaient des sels de platine et de palladium réduits simplement par l'hydrogène.

Or, d'après la bibliographie, on sait que le catalyseur d'ADAMS en $Pt\ O_2$ (96) est très intéressant et bien que le charbon ne soit pas le support de catalyseur ADAMS le plus approprié, à cause d'une éventuelle combustion pendant la période d'oxydation du métal (300 - 350° à l'air), nous avons essayé de suivre la méthode préconisée par CAIRNS et Mc INERNEY (97) pour le platine mais en l'appliquant aussi au palladium.

Remarque relative à la préparation de la poudre catalytique :

En réalité depuis quelques années les différents laboratoires travaillant dans le développement des piles à combustible se sont préoccupés de réduire la quantité de platine (ou d'autres métaux précieux) utilisé comme catalyseur anodique et nécessaire pour une bonne fiabilité de fonctionnement. Pour ce faire deux voies sont possibles :

.../...

préparation de catalyseurs non supportés ayant une haute activité et utilisation de matériaux support conducteurs pour permettre une utilisation plus efficace du platine.

- Dans le premier cas, la préparation de l'électrode qui nécessite un traitement thermique susceptible de fritter le noir de platine en réduisant sa surface ne permet pas d'apporter de grandes améliorations : et la surface spécifique du métal dépasse rarement 20-25 m^2/gr, ce qui réduit notablement l'activité qu'il pouvait avoir initialement à l'état de poudre. Ce problème a été résolu en partie en employant des métaux précieux à l'état oxydé, (cas du catalyseur ADAMS), les réduisant ensuite "in situ" après préparation de l'électrode complète : des surfaces spécifiques de 40 m2/gr sont possibles ainsi.

- Dans le deuxième cas, le charbon est le matériau, le meilleur marché, support de catalyseur qui présente une excellente résistance aux électrolytes basiques ou même acides et une bonne conductivité électrique. Plusieurs types de charbons ont été testés, couvrant une large gamme de propriétés physiques : ce ne sont pas les plus fortes surfaces spécifiques qui nous ont donné les meilleurs résultats mais une certaine graphitisation amenant une meilleure conductivité spécifique . Ces catalyseurs ont été préparés par diverses méthodes impliquant le dépôt d'un sel de platine et de palladium à partir de solutions aqueuses sur la surface du charbon ; la technique de dépôt a tenu compte de la nature partiellement hydrofuge de la surface du charbon (tension critique superficielle supérieure à 55 dyne/cm). Ces dépôts ont été suivis d'une calcination à l'air (ou oxygène 10% dans l'azote), pour préparer une forme oxydée de ces métaux ($Pt\ O_2$ - $Pd\ O_2$) sur la surface du charbon qui joue le double rôle de disperser les cristallites actives et empêcher leur frittage lors de la préparation de l'électrode.

- Ces poudres catalytiques à l'état oxydé ont servi à la préparation des électrodes avec un processus de réduction "in situ" dans l'électrode complète.

- Par ailleurs nous avons réalisé des électrodes à hydrogène ayant différents taux de métaux précieux afin d'établir une correspondance entre les concentrations des métaux catalytiques et les performances électrochimiques ce que nous verrons en détail au chapitre V (cf. V.3.1.3.)

2.4.2. Fabrication de l'électrode (O_2 et H_2)

La structure catalytique est déposée sur le fritté de nickel et compactée lors du placage de la couche hydrofuge, modifiant ainsi ses propriétés physiques.

.../...

Nous décrirons brièvement le procédé général de fabrication des électrodes (voir fig. n°36) en précisant toutefois les principaux paramètres opératoires nécessaires à la reproductibilité.

2.4.2.1. Préparation de la suspension (mixage)

Nous avons soumis à des conditions de mixage semblables les différentes préparations de poudres catalytiques (oxygène et hydrogène).
A titre d'exemple de composition (pour une électrode de 200 cm2), on introduit dans l'ordre sous faible agitation :

(50-100) cm3 d'alcool éthylique

(2 - 8)g de charbon (dopé en Ag ou en Pt/Pd)

(2 - 8) cm3 de teflon "30" (Du Pont de Nemours) additionné goutte à goutte.

Des compositions avec différents rapports charbon/teflon ont été mises en oeuvre et testées électrochimiquement.

L'absence d'agent stabilisant de suspension fait que la stabilité est brève (inférieure à 15 mn) mais la remise en suspension du mélange est très facile.

.../...

Afin d'augmenter la conductibilité électrique de la structure catalytique, nous avons essayé d'incorporer du graphite à la suspension, mais les résultats électrochimiques ont révélé une influence négative.

2.4.2.2. Enduction

Les suspensions ci-dessus ont été pulvérisées sur des frittés de nickel en couches succesives, avec séchage permanent, à l'aide de l'appareil de pulvérisation (photo n°1) décrit précédemment (cf. II.2.4.2.).
Ces frittés ont été préalablement dégraissés dans un mélange alcool/toluène (50/50), puis séchés à l'étuve.

Le poids d'enduction , déterminé après cuisson, est de l'ordre de 20 mg/cm2, ce qui correspond pour un rapport charbon/teflon 1/1 à des teneurs courantes de 1 mg Ag/cm2 pour les électrodes à oxygène et de (0,3 mg Pt/cm2 - 0,6 mg Pd/cm2) pour les électrodes à hydrogène.

Pour les électrodes à oxygène, on recouvre cette structure catalytique d'un voile de teflon (environ 1mg/cm2) pulvérisé obtenu à partir de la dispersion aqueuse de teflon "30" diluée.

2.4.2.3. Séchage

Il est effectué au moyen de la plaque chauffante sur laquelle est déposé le fritté de nickel. Des essais ont prouvé que des températures supérieures à 80°C pendant l'enduction produisaient un séchage trop rapide de la couche catalytique (possibilité de décollement ultérieur).

Pour les électrodes à oxygène et dans certains cas, nous avons poursuivi le séchage, après enduction, dans une étuve à moyenne température pendant quelques heures.

.../...

2.4.2.4. Cuisson

Nous avons traité thermiquement ces enductions afin de les consolider mécaniquement et pour certaines poudres catalytiques pouvoir aussi les activer. D'une manière générale, l'atmosphère de cuisson est l'azote hydrogéné (à 50% H_2) avec des balayages en azote pur avant défournement. Le cycle thermique est le suivant :

Température	Temps
°C	h
20 à 250	2
250 à 260	2
260 à 20	2

D'autres cycles thermiques et atmosphères de cuisson ont été également essayés sans donner des résultats plus intéressants.

2.4.2.5. Placage

La couche hydrofuge en teflon fritté est plaquée sur la structure catalytique afin de compléter la structure générale des électrodes à gaz. Ces placages sont généralement faits à froid et l'influence de la pression de compactage sur les paramètres physiques sera examinée plus loin (cf. 4.2.).

Des essais ont montré que des pressions inférieures à 30 kg/cm2 et des températures supérieures à 100°C ne sont pas convenables pour les performances des électrodes.

.../...

3 - Caractérisation de la structure

Pour déterminer les principaux paramètres physiques (cf remarque générale) nous avons utilisé les techniques expérimentales déjà décrites dans le chapitre II.

Afin de mieux connaître la surface spécifique globale de la structure catalytique, nous l'avons mesurée par la méthode B. E. T. (98) d'adsorption isothermique d'azote (à - 190°C) en déduisant le volume de gaz correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire et en tenant compte de ce que la surface couverte par 1 cm3 d'azote dans ces conditions est d'environ 4,39 m2.

Nous n'avons pas effectué de mesures systématiques de la surface réelle occupée par le métal sur le charbon, mais seulement quelques mesures de chimisorption d'oxyde de carbone à 0°C sur des structures catalytiques de charbon platiné-palladié. Nous avons pris comme base de calcul que 1 cm3 d'oxyde de carbone à T. P. N. correspond à 4,6 m2/g de catalyseur (99 à 100)

4 - Influence des paramètres opératoires sur les caractéristiques

Les paramètres opératoires retenus sont les suivants :

- rapport charbon/téflon dans le mélange,
- pression de placage des couches hydrofuges.

L'hétérogénéité de la structure catalytique (planche n° 4 - 2) explique que les mesures effectuées aient un caractère essentiellement comparatif.

4. 1. Rapport charbon/téflon

L'étude de ce paramètre est effectuée sur des fragments de structure catalytique détachée de l'électrode achevée par grattage sur le fritté de nickel après décollement de la couche hydrofuge.

Nous trouvons dans le tableau n° X les mesures des paramètres caractéristiques pour des structures catalytiques compactées à 60 kg/cm2. Des rapports charbon/téflon supérieurs à 2,5/1 n'ont pas été mis en oeuvre à cause du manque de solidité mécanique de l'électrode.

Sur la figure n° 38, nous constatons que les distributions

.../...

de dimension de pores des différentes poudres catalytiques deviennent très semblables quand les poudres sont mélangées avec le téflon dans le rapport 1/1. Il y a une perte importante de la microporosité des poudres de départ les pourcentages de volume microporeux du tableau n° X donnent une idée de ces pertes pour différents rapports.

T A B L E A U N° X

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES STRUCTURES CATALYTIQUES

(compacté à 60 kg/cm2)

Rapport Charbon/tefl.	Pour l'Oxygène					Pour l'Hydrogène				
	Sm	Perte Sm	ε	V	Vmic	Sm	Perte Sm	ε	V	Vmic
en poids	m2/g	%	%	cm3/100g	cm3/100g	m2/g	%	%	cm3/100g	cm3/10
Charbon dopé seul	1 450	-	80	170	60 (35%)	980	-	71	155	31 (20%)
2,5/1	970	33	66	121	27 (22%)	920	6	62	113	14,7 (13%)
2/1	930	36	63	100	21 (21%)	840	14	60	92	11 (12%)
1,5/1	810	44	60	86	16,3 (19%)	740	25	58	78	9,3 (12%)
1/1	630	56	56	71	11,4 (16%)	570	42	54	66	6,6 (10%)
0,5/1	380	74	52	61	6,1 (10%)	340	65	52	54	4,3 (8 %)
0,33/1	270	81	48	56	3,9 (7 %)	230	77	51	51	3 (6 %)
0,25/1	210	85	48	54	3,2 (6 %)	160	84	50	49	2,4 (5 %)

.../...

La figure n° 39 indique les variations de la surface spécifique globale et du volume poreux total en fonction du rapport charbon/téflon ceci pour les deux catalyseurs utilisés. On voit que ces variations sont analogues dans les deux cas.

Nous avons constaté que les différentes préparations de poudres catalytiques sont sans effet sur ces caractéristiques, qui dépendent essentiellement de la nature du charbon utilisé.

Il aurait été également intéressant d'étudier l'influence du rapport charbon/téflon sur la surface réelle occupée par le métal. Les quelques essais réalisés sur des charbons platinés-palladiés pour des rapports 1/1, montrent que la surface réelle occupée par le métal passe d'environ 30 m2/g à 3 m2/g. Il y a donc une diminution très forte de ce paramètre que l'on pourrait attribuer à un recouvrement important des métaux nobles par l'agent mouillant contenu dans la dispersion aqueuse de téflon.

4. 1. Pression de placage

Pour un rapport charbon/téflon de 1,5/1, nous avons étudié l'influence de la pression de placage de diverses couches catalytiques hydrofuges caractérisées par leur diamètre moyen de pores (dm - bulloscopie), sur la perméabilité des électrodes.

TABLEAU N° XI

PERMEABILITES DES ELECTRODES POUR DIFFERENTS PLACAGES

(rapport charbon/teflon : 1,5/1)

Placage hydrofuge		Electrode à O_2				Electrode à H_2			
m	P	η_o	e	π	P_o	η_o	e	π	P_o
μ	kg/cm2	μ-poise	mm	mlt/h-cm2	$10^{-2}\mu$ 2	μpoise	mm	mlt/h-cm2	$10^{-2}\mu$ 2
	30		0,52	78,90	2,12		0,47	238,70	2,75
	60	(air)	0,48	25,26	0,63	(H_2)	0,44	82,04	0,88
10	100	183	0,45	13,80	0,32	87	0,42	51,10	0,525
	150		0,43	7,07	0,16		0,39	28,38	0,27
	200		0,38	4,20	0,08		0,35	18,90	0,16
5	100	183	0,44	9,47	0,215	87	0,41	36,00	0,36
1	100	183	0,42	6,31	0,137	87	0,39	26,52	0,25

.../...

où :

e : épaisseur de l'électrode

η_o : viscosité dynamique à 20°C

π : débit de gaz pour 1g/cm2 de perte de charge.

Les résultats indiqués tableau n° XI et figure n° 40 montrent que la perméabilité de l'électrode diminue de façon importante lorsque la pression de compactage augmente. Il y a une relation sensiblement linéaire en fonction du logarithme du coefficient de perméabilité de Darcy (P_o) à partir de 60 kg/cm2. Pour une pression donnée (100 kg/cm2), la relation reste valable quel que soit le diamètre moyen des pores de la couche hydrofuge de départ.

La comparaison de ces résultats avec ceux indiqués précédemment pour la couche hydrofuge seule (cf III - fig. n° 31) montre que c'est essentiellement la structure catalytique qui est responsable de cette diminution de perméabilité.

5 - Conclusions

Pour réaliser une électrode suffisamment solide, il est donc nécessaire d'une part d'ajouter un liant (téflon) à la poudre catalytique, d'autre part, d'adjoindre une couche hydrofuge par placage. Comme on pouvait le prévoir, ces deux paramètres ont des effets défavorables sur les grandeurs physiques (porosité, surface, perméabilité) caractéristiques de l'électrode dans son ensemble.

Nous verrons au chapitre V qu'il en sera de même pour les propriétés électrochimiques et nous nous efforcerons alors de chercher un compromis entre ces diverses grandeurs et la solidité mécanique.

Remarquons que ce problème est général à tout procédé de fabrication d'électrodes. La poudre catalytique de départ ne peut être utilisée telle quelle et toute consolidation se fera nécessairement au détriment de certaines de ses propriétés. Dans le cas de la poudre de charbon, et comme nous le verrons (cf chapitre V), un compromis satisfaisant peut être obtenu. Les difficultés sont plus accentuées si l'on cherche à remplacer le charbon par un catalyseur entièrement métallique, nickel de Raney par exemple ; nous travaillons actuellement sur ces questions (101).

.../...

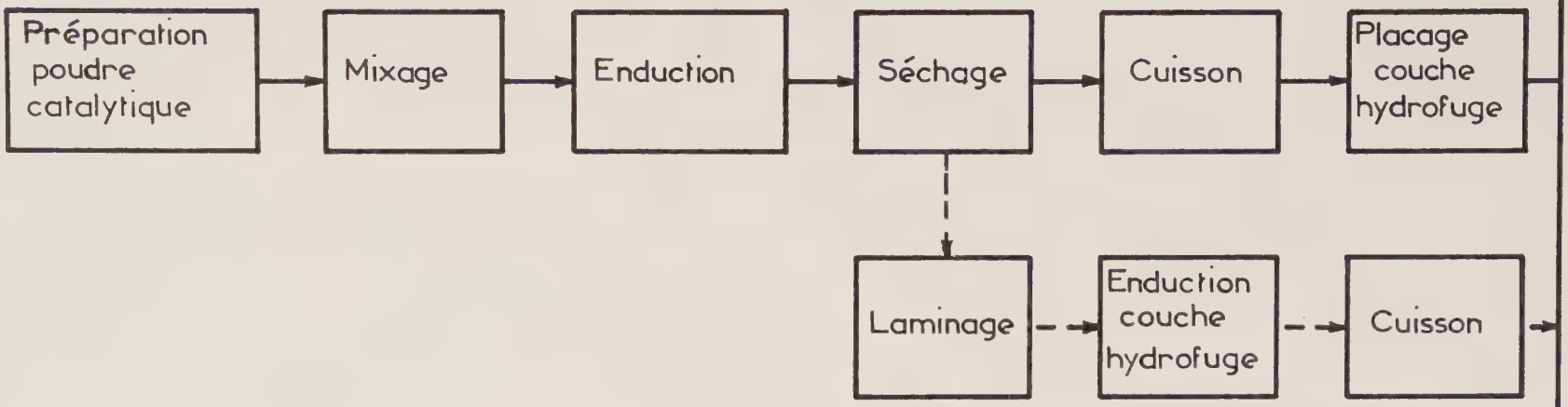


Figure n° 36 - Procédé de fabrication d'électrodes à gaz

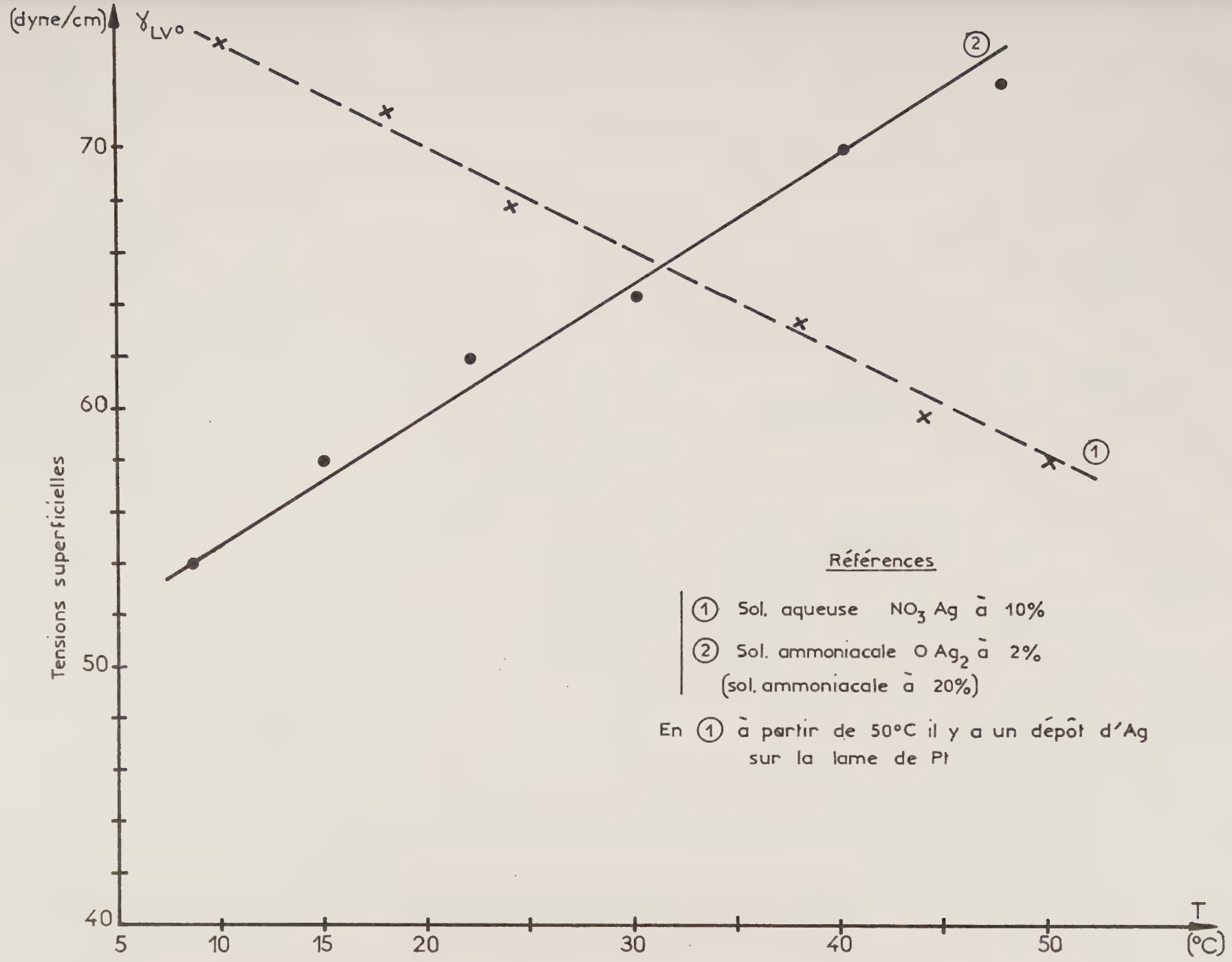


Figure n° 37 - Tensions superficielles des solutions d'imprégnation en Ag

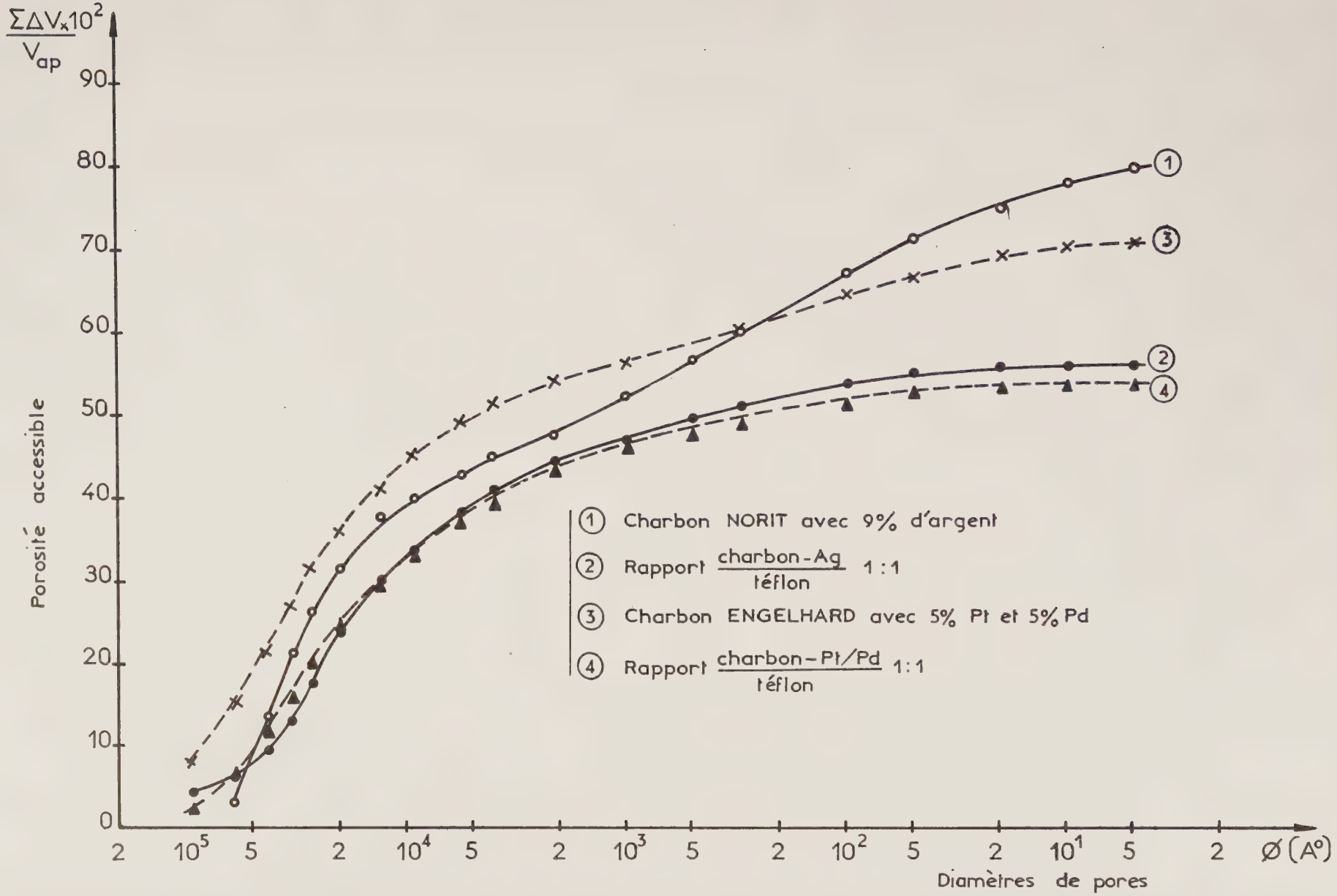


Figure n° 38 - Distributions intégrales de dimensions de pores de différentes poudres catalytiques et de leurs mélanges avec téflon dans le rapport 1:1

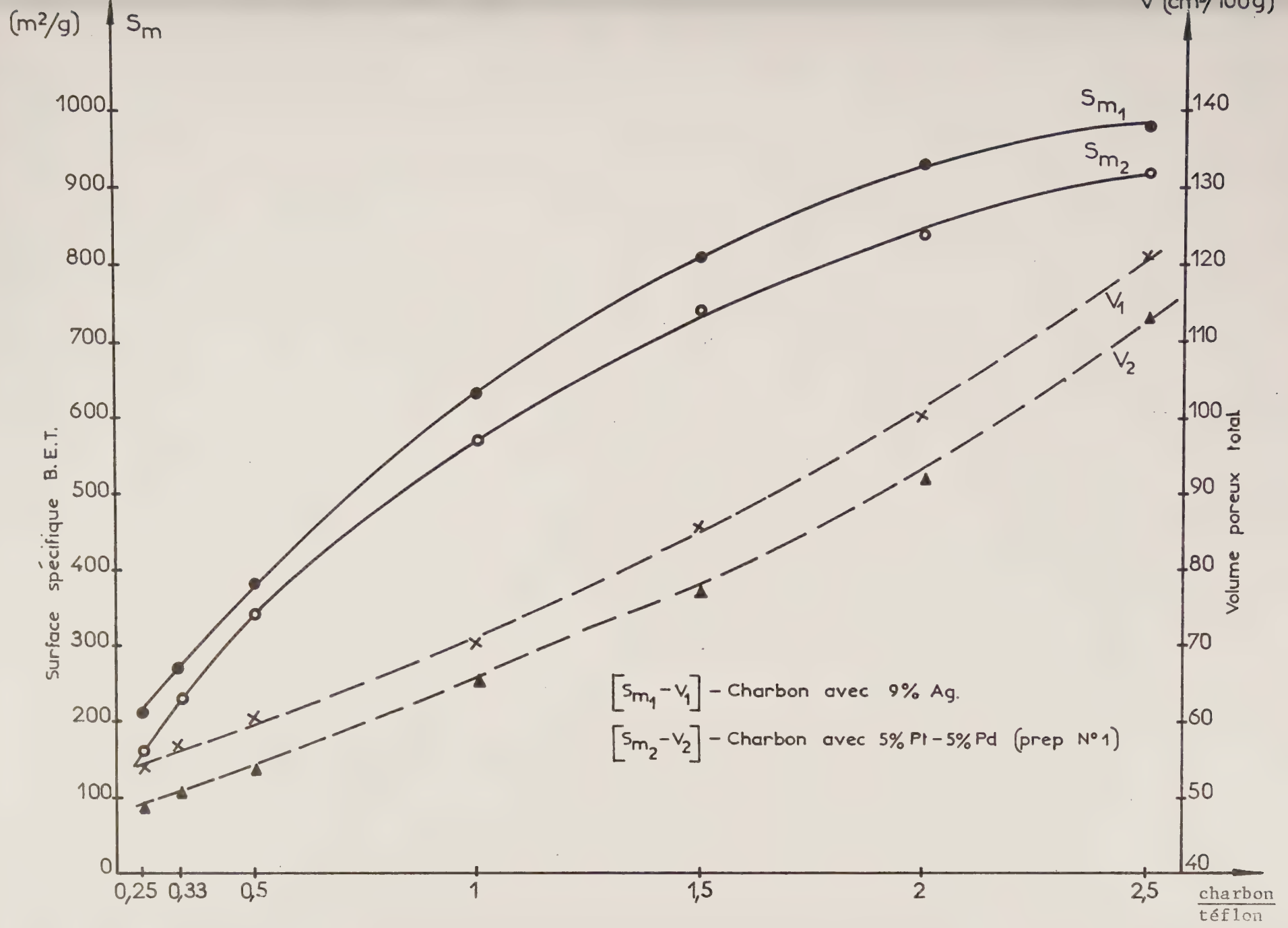


Figure n° 39 - Variations de la surface spécifique au B.E.T. (S_m) et du volume poreux total (V) pour différents rapports charbon/téflon des couches catalytiques compacté à 60 kg/cm^2

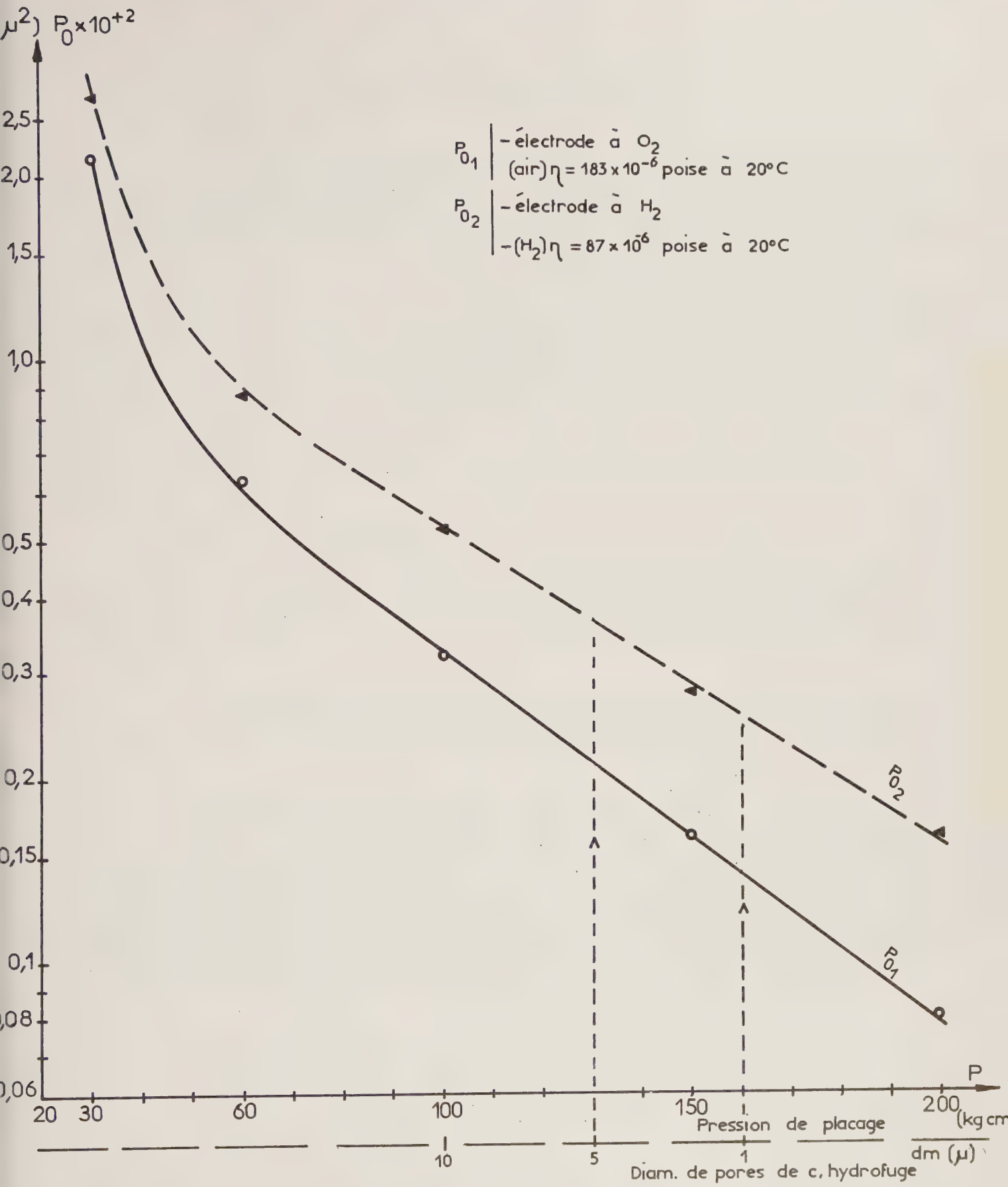


Figure n° 40 - Coefficients de perméabilité de Darcy (air et hydrogène) pour différents placages de couches hydrofuges sur des couches catalytiques (rapport charbon/téflon 1,5: 1)

- V - OPTIMISATION DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES

1 - Introduction

- Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux caractéristiques électrochimiques des électrodes à oxygène (air) et à hydrogène, en faisant la corrélation avec les principaux paramètres physiques caractérisant chacune des structures élémentaires précédemment étudiées : support poreux de nickel, couche hydrofuge de téflon, puis structure catalytique nécessairement incluse entre les deux autres.

- En fait, pour une structure donnée d'électrode, les performances électrochimiques dépendent également des conditions de fonctionnement (pression et régime d'alimentation en gaz, température et concentration de l'électrolyte). Nous fixerons tout d'abord les conditions standard de fonctionnement afin d'étudier la répercussion des paramètres constitutifs de l'électrode, et nous discuterons ensuite l'influence des principaux paramètres, de fonctionnement pour des électrodes de caractéristiques bien déterminées.

- Des essais d'endurance d'électrodes montées en demi-pile et en pile complèteront ce travail.

2 - Méthodes expérimentales

- L'évaluation des performances électrochimiques de chacune des électrodes à gaz sera essentiellement basée sur la détermination des courbes intensité-potentiel (cf. I-3, figure n°3). Pour évaluer la part de surtension correspondant à la polarisation ohmique -(terme η_Ω cf.I-3) nous avons appliqué la méthode de l'interrupteur.

- Les courbes intensité-potentiel ont été relevées point par point (en attendant chaque fois l'établissement d'un régime stationnaire) par la méthode galvanostatique qui consiste à mesurer le potentiel de l'électrode pour un courant imposé.

- Le schéma de montage utilisé, figure n°41, comprend l'électrode à gaz (ex. O_2), l'électrode de référence (ex. Hg/OHg 6 N KOH) dont nous avons déterminé avec exactitude le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) (102), et la contre-électrode dont le seul but est de refermer le circuit électrique alimenté en courant continu. Un millivoltmètre électronique de très forte impédance d'entrée (ex. 10^{12} ohm) permet de récupérer le potentiel de l'électrode à gaz en un point donné (capillaire de Luggin) par rapport à celui de l'électrode de référence Après correction, pour ramener le potentiel de l'électrode de référence à ENH, on relève directement le potentiel de l'électrode à gaz par rapport à ENH.

.../...

- Différentes dimensions d'électrodes à gaz ont été utilisées depuis 3 cm2 jusqu'à 200 cm2 de surface active apparente. Dans la suite de l'étude nous préciserons pour chaque cas la taille d'électrode employée.

- Pour déterminer de façon précise la composante ohmique de la surtension totale, on a mis en oeuvre la méthode stationnaire indirecte dite méthode de l'interrupteur (103 - 104) qui consiste à mesurer la surtension immédiatement après l'annulation du courant, mesure s'effectuant généralement à l'aide d'un oscilloscope. Lorsqu'on annule le courant, la surtension ohmique disparaît instantanément (vitesse de relaxation de l'ordre de 10^{-5} secondes) alors que les surtensions d'activation et de concentration ne diminuent que progressivement, la première exponentiellement et la seconde suivant une loi plus complexe (105).

- Dans les essais nous avons utilisé un interrupteur périodique mécanique (ou électronique) et développé une méthode d'interprétation graphique de mesures à partir des données lues sur l'oscilloscope. Notre méthode ne sera pas détaillée ici car elle a fait l'objet d'une publication (106).

3 - Etude des paramètres constitutifs

- L'analyse de l'influence des paramètres constitutifs des électrodes à hydrogène et oxygène (air) sur les performances électrochimiques sera limitée à l'établissement de certaines corrélations à partir du réseau des courbes (I-V). Pour l'électrode à oxygène (air) un traitement plus complet permettant de déduire les valeurs des coefficients de l'équation de polarisation correspondante a fait l'objet d'une communication aux Troisièmes Journées sur les Piles à Combustible de Bruxelles en 1969 (107).

3.1. La structure catalytique

3.1.1. Préparation des poudres catalytiques

A partir de différentes préparations de poudres catalytiques de charbon (cf. IV-2.4.1.) nous avons réalisé des électrodes à oxygène (air) et à hydrogène de 3 cm2 de surface active. Ces électrodes ont été faites sur des supports de nickel fritté (à 60% de porosité et 0,28 mm d'épaisseur), avec un rapport charbon/téflon : 1,5/1 et une couche hydrofuge de 10 μ de diamètre moyen des pores, compactées à 60 kg/cm2.

Les figures n°42 et 43 relatives aux courbes (I-V) jusqu'à 100 mA/cm2, correspondent à des électrodes à oxygène alimentées en air par convection forcée (surpression 1 g/cm2 et oxygène 5 fois stoéchiométrique pour chaque intensité) et à des électrodes à hydrogène (surpression 5 g/cm2 et 5 fois stoéchiométrique). Ces courbes montrent que pour la préparation n°2 on obtient des polarisations plus faibles, particulièrement pour les fortes densités de courant.

.../...

Le poids par cm2 de métal catalytique restant le même, 1,5 mg/cm2 (Ag) pour l'oxygène et 1 mg/cm2 (Pt - Pd) pour l'hydrogène, il y a donc une influence non négligeable du mode d'imprégnation du charbon par les solutions de métaux catalytiques.

En ce qui concerne le potentiel en circuit ouvert (V_o), on remarque dans le cas de l'hydrogène qu'il est voisin du potentiel d'équilibre prévisible (E_{H2} - 900 mV/ENH) tandis que pour l'oxygène il y a un écart très important supérieur à 120 mV (E_{Air} = + 229 mV/ENH). Ce phénomène se retrouve d'une façon générale et nous avons rassemblé dans le tableau n° XII les valeurs des potentiels d'équilibre établies à partir de l'équation de NERNST et les valeurs mesurées des potentiels en circuit ouvert les plus fréquemment obtenues pour des conditions standard de fonctionnement.

Nous vérifions ainsi qu'il y a équilibre pour l'oxydation de l'hydrogène mais on retrouve les écarts discutés au paragraphe I-3 pour la réduction de l'oxygène (cf. I-3).

3.1.2. Influence du rapport charbon/téflon

Cette détermination a été effectuée sur des électrodes à air et à hydrogène de 3 cm2 de surface active, lesquelles ont été réalisées comme précédemment (cf. V-3.1.1.),avec, dans tous les cas, la même concentration de métaux catalytiques.

.../...

T A B L E A U N°XII

VALEURS DES POTENTIELS D'EQUILIBRE (Eeq) ET DES POTENTIELS EN CIRCUIT OUVERT (V_o)

(mV/ENH)

Gaz alimentation	$E°_{eq}$	E_{eq}				V_o			
	1 N	6 N		8 N		6 N		8 N	
	25°C	25°C	50°C	25°C	60°C	25°C	50°C	25°C	60°C
H_2	- 828	- 908	- 887	- 929	- 900	- 890	- 875	- 910	- 885
O_2	+ 401	+ 321	+ 279	+ 300	+ 241	+ 150	+ 125	+ 140	+ 125
Air	-	+ 311	+ 260	+ 290	+ 229	+ 130	+ 105	+ 120	+ 100

- Changement de concentration d'électrolyte

(V-1) $\Delta E = 2,3 \frac{RT}{F} Lg \frac{(a_{OH})_1}{(a_{OH})_2}$

R. Cte des gaz parfaits
T. Température absolue
F. Cte de Faraday
a_{OH}. Activité des ions OH^-

- Changement de la pression partielle de gaz

(V-2) $\Delta E = 2,3 \frac{RT}{nF} Lg \frac{P_1}{P_2}$

n = 2 pour H_2
n = 4 pour O_2

- Changement de température

(V-3) $E_{eq(T)} \simeq E°_{eq} + (T - To) (\frac{\Delta S°}{nF})$

$\Delta S°$ variation d'entropie de la réaction

(on suppose que les variations d'enthalpie et d'entropie des réactions sont indépendantes de la température)

... / ...

Nous commenterons essentiellement les résultats obtenus sur l'électrode à air où les phénomènes sont plus accentués, tout en étant qualitativement analogues pour l'électrode à hydrogène (107).

Les courbes (I - V) de la figure n°44 pour des électrodes à air (convection forcée) avec 1,5 mg/cm2 d'argent permettent de constater que les rapports charbon/téflon inférieurs à 1,5/1 donnent lieu à des résultats électrochimiques assez médiocres malgrè une meilleure tenue mécanique de l'ensemble de l'électrode. Par la suite nous avons donc retenu le rapport 1,5/1 comme étant le meilleur compromis performance électrochimique - tenue mécanique.

Pour mieux faire apparaître l'influence du pourcentage de téflon dans la structure catalytique, nous avons tracé d'après les données de la figure n° 44 des courbes $\eta = f(\log i)$ en coordonnées semi-logarithmiques (figure n°45) η étant défini par la relation :

$$\eta = E_{Air} - V_m \qquad (V\text{-}4)$$

E_{Air} : potentiel d'équilibre (à KOH 6N - 50°C) par rapport à ENH

V_m : potentiel mesuré par rapport à ENH.

Nous constatons que la surtension (η) augmente très rapidement avec le pourcentage de téflon. Cette influence peut être explicitée par l'intermédiaire des paramètres significatifs a et b :

a : surtension pour 1 mA/cm2

b : pente de la droite dans la zone où l'on observe approximativement une relation logarithmique.

De la figure n°45 nous déduisons les valeurs a et b dont les variations en fonction du rapport charbon/téflon sont représentées figure n°46. Son examen fait apparaître que :

- les valeurs de a diminuent de façon linéaire avec le rapport charbon/téflon, traduisant un rapprochement du potentiel en charge de celui en circuit ouvert quand la surface spécifique BET augmente (cf. IV-4.1);

- les valeurs de b suivent par contre une droite brisée avec un changement de pente pour le rapport charbon/téflon : 1,5/1 ; cela signifie que la variation de surtension avec la densité de courant apparente est beaucoup moins prononcée pour des rapports supérieurs à 1,5/1. Nous pouvons expliquer l'allure de la variation de b en faisant référence à l'étude sur la surface spécifique BET (cf. IV-4.1 - figure n°39) où, pour des rapports charbon/téflon supérieurs à 1,5/1, la surface spécifique augmente moins rapidement.

.../...

On observe donc une corrélation entre les performances électrochimiques et la surface spécifique globale du catalyseur mesurée par BET, mais on doit remarquer que seule une fraction du charbon travaille en tant que zone réactionnelle (définie par l'équilibre des forces capillaires).

3.1.3. Concentration des métaux catalytiques

Pour un rapport charbon/téflon donné (1,5/1) et maintenant constante l'épaisseur totale de l'électrode (0,6 mm), c'est-à-dire approximativement le même poids de charbon, nous avons fait varier la concentration des métaux catalytiques en partant de charbons imprégnés de différents pourcentages d'argent ou de mélanges de palladium-platine.

La figure n°47 montre, pour chacune des électrodes ainsi réalisées, la variation de la densité de courant à potentiel constant en fonction du poids par cm2 de métaux catalytiques supportés sur charbon. Nous constatons que la concentration d'argent dans l'électrode à air a moins d'effet que la concentration de Pd/Pt dans l'électrode à hydrogène. Ceci est tout à fait normal car l'on sait qu'un métal catalytique est indispensable à l'activation de l'hydrogène alors que la réduction de l'oxygène est déjà observable sur des supports de charbon (cf. IV-1).

En ce qui concerne l'électrode à oxygène on voit que la densité de courant n'augmente que peu au delà d'une concentration d'argent de 1,5 mg/cm2 et c'est cette teneur en argent que nous avons retenue pour la réalisation de nos électrodes.

En ce qui concerne l'électrode à hydrogène, on aurait intérêt du point de vue des performances à utiliser d'assez fortes concentrations de métal précieux. Cependant, ces métaux sont onéreux et le compromis performances-prix de revient des piles à combustible nous a fait retenir une quantité de l'ordre de 1 mg/cm2 (108 - 109).

Des études effectuées par la suite nous ont permis de trouver un catalyseur pouvant être substitué aux catalyseurs précieux utilisés pour l'électrode à hydrogène (21 - 101). Ce catalyseur est constitué de nickel de Raney (préalablement dépyrophorisé) que l'on mélange, come pour le charbon, avec du téflon (rapport Ni Raney/téflon : 4/1). La figure n°48 montre que l'on obtient avec ce catalyseur des performances tout à fait comparables à celles du mélange Pd/Pt pour autant que l'on se fixe de ne pas dépasser un potentiel d'environ -750 mV/ENH (au-delà de ce potentiel, le nickel de Raney se trouve oxydé (110) et perd son activité catalytique).

.../...

3.2. La structure support

Dans les conditions de fonctionnement de l'électrode, les pores de cette structure sont remplis d'électrolyte et les paramètres physiques (porosité - perméabilité - distribution des diamètres de pores) influent sur les performances électrochimiques, la structure jouant à la fois le rôle de conducteur électronique et de conducteur ionique (matrice poreuse inondée d'électrolyte).

A la résistivité propre du support de nickel fritté étudié précédemment (cf. II - R.3), s'ajoute une discontinuité de contact électrique à la surface de séparation couche catalytique - couche support, et une augmentation de la résistivité spécifique de l'électrolyte, venant de l'accroissement du chemin ionique à l'intérieur des pores du support conducteur et des pores inondés de la structure catalytique. Une dernière cause d'augmentation de résistance électrique provient de la méthode de fabrication de l'électrode, le PTFE (liant du mélange catalytique) étant d'abord aspiré par le fritté poreux lors de la mise en place du mélange.

En pratique l'étude de la variation des performances des électrodes en fonction de la porosité des frittés de nickel montre que ce facteur n'a que peu d'influence pour des électrodes de petites dimensions.

Par contre, nous avons observé des effets importants lors du montage de grandes électrodes (200 cm2 de surface active) en pile, ce qui nous a conduit à entreprendre une étude précise de l'influence de ce facteur sur la surtension ohmique.

Cette étude,effectuée par notre méthode de l'interrupteur (106), a mis en évidence l'importance des courants de nappes qui apparaissent dans les supports conducteurs avec collecte de courant unilatérale apportant une densité de courant électronique plus de trois fois supérieure dans les zones proches des collecteurs de courant par rapport au centre de l'électrode (pour des dimensions de 90 x 140 mm de surface active).

La figure n° 49 représente les mesures faites dans des conditions équivalentes sur des cathodes à air réalisées avec des supports frittés de porosités différentes et de même épaisseur. On constate que :

- les valeurs absolues de la polarisation ohmique sont importantes pour les mesures effectuées à proximité des collecteurs de courant (les densités de courant indiquées correspondent à la moyenne pour l'ensemble de l'électrode);

.../...

- jusqu'à 40 % de porosité accessible au Hg, il y a diminution de la polarisation ohmique par suite de la diminution de la résistivité spécifique effective de l'électrolyte, celle-ci variant en sens inverse de la porosité. Dans cette zone la résistivité du support de nickel fritté n'augmente que faiblement avec la porosité (cf. II-5.3 - figure n° 21);

- à partir de 40 % de porosité, la polarisation ohmique augmente fortement, l'accroissement de la résistivité des frittés de nickel devenant prépondérante face à la diminution de la résistivité de l'électrolyte.

Cet ensemble de faits nous a permis de sélectionner une porosité de l'ordre de 40 % pour la réalisation de la structure support en nickel fritté.

3.3. La structure hydrofuge :

Le reste de l'électrode restant inchangé (cf. 3.1.1.) nous avons essayé de déterminer le rôle de la structure hydrofuge en comparant le comportement électrochimique des électrodes à air présentant ou non une telle structure.

Dans la figure n° 50, nous représentons la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps pour une densité de courant constante de 80 mA/cm^2.

On peut constater pour les électrodes ne comportant pas de structure hydrofuge (courbes 1 et 2), une chute rapide du potentiel après les deux premières heures de fonctionnement. Pour différents rapports charbon/téflon ces courbes sont décalées, toutes tendant vers le potentiel de dégagement de l'hydrogène (électrolyse) après huit heures de fonctionnement. Cet effet provient de la formation d'un rideau de liquide sur la structure catalytique qui étouffe littéralement l'électrode.

Au contraire pour les électrodes comportant une structure hydrofuge (diamètre moyen des pores 10 μ), si on constate au départ une polarisation un peu plus importante, la stabilité en fonction du temps est nettement améliorée. En fait pour que nos électrodes soient utilisables pratiquement il nous faudra rechercher une stabilité pendant une longue période (plusieurs milliers d'heures) et les résultats obtenus à ce sujet feront l'objet d'un prochain paragraphe (cf. 6).

Nous nous intéresserons ici à l'influence de la structure hydrofuge sur les performances initiales des électrodes en étudiant les modifications des courbes intensité-potentiel, apportées par l'adjonction de diverses couches hydrofuges à une même structure catalytique (rapport charbon/téflon : 1,5/1; 1,5 mg/cm^2 Ag pour l'oxygène et 1 mg/cm^2 Pd/Pt pour l'hydrogène) déposée sur du nickel fritté (40 % de porosité) et ceci pour une surface active de 3 cm^2.

... / ...

Dans le cas des électrodes à air, figure n° 51, on constate pour de fortes densités de courant une influence très nette de la structure hydrofuge et on tend vers un courant limite (I_L) ce qui indique que le transport de masse devient limitatif.

Dans le cas des électrodes à hydrogène, figure n° 52, le phénomène est moins marqué et on n'observe pas ce palier limitatif.

Pour essayer de comparer l'effet de la couche hydrofuge sur les électrodes à air et à hydrogène, on a jugé utile de diluer le gaz réactif dans l'azote, de façon à abaisser la vitesse de transport de masse. Pour la cathode, si on diminue la proportion d'oxygène (figure n° 51 - courbes 4, 5 et 6) on abaisse le palier de diffusion; pour l'anode il n'y a toujours pas de palier limitatif (figure n° 52 - courbes 4, 5 et 6).

Etant donné la difficulté d'interprétation des résultats dans le cas des électrodes à hydrogène (111), nous étudierons plus particulièrement les électrodes à oxygène.

Pour divers mélanges oxygène-azote nous avons mesuré la valeur du courant limite en fonction de la concentration en gaz réactif et du diamètre moyen des pores de la couche hydrofuge.

Pour des composants non équimoléculaires en diffusion normale (112), la densité de courant limite est donnée par :

$$I_L = \left(\frac{nF\ Deff}{L}\right) N \ln \frac{N}{C_2} \qquad \text{(V-5)}$$

avec
- I_L : densité de courant limite
- n : nombre d'électrons
- F : Faraday
- Deff : coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'azote dans le milieu poreux par unité de surface apparente
- C_1 : concentration en oxygène en moles/cm3
- C_2 : concentration en azote en moles/cm3
- N : $C_1 + C_2$
- L : épaisseur de diffusion depuis la couche hydrofuge jusqu'à l'interface gaz-électrolyte.

... / ...

Nous posons également :

$$Deff = \frac{D_{12}}{\lambda} \qquad (V\text{-}6)$$

D_{12} : coefficient de diffusion normal de l'oxygène dans l'azote

λ : facteur de "labyrinthe" fonction de la porosité et de la tortuosité du milieu.

L'expression (V-5) suppose que :

- le gradient de pression totale est nul au sein des pores (N = constante)
- l'écoulement visqueux est négligeable.

Celle-ci est appliquable chaque fois que le taux de gaz inertes excède 1% et que le rapport $\frac{\text{rapport moyen des pores}}{\text{pression totale}}$ dépasse 10^{-4} cm/atm.

L'expression (V-5) peut se mettre sous une forme dérivée de la loi linéaire de diffusion de Fick, affectée d'un coefficient f de correction dû à la présence de gaz inertes :

$$I_L = \left(\frac{nF\ Deff}{L}\right) C_1 f \qquad (V\text{-}7)$$

où

$$f = \left(\frac{N}{C1}\right) 2{,}3 \log \left(\frac{N}{C2}\right) \qquad (V\text{-}8)$$

Les valeurs de f peuvent être calculées en fonction de la fraction molaire de gaz inertes G_2/N présente dans le mélange de gaz d'alimentation.

Nous avons introduit un coefficient K caractéristique du transport de gaz dans l'électrode d'après :

$$\boxed{K = \frac{Deff}{L} = \frac{I_L}{nF\ C_1 f}} \qquad (V\text{-}9)$$

Ce coefficient est très important, car il tient compte non seulement du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'azote, mais encore du degrè d'hydrophobage qui se traduit par l'épaisseur (L) dans laquelle doit diffuser le gaz réactif. Il caractérise l'électrode du point de vue transfert de masse en phase gazeuse; les performances électrochimiques devront augmenter avec lui, et il permet de prévoir la valeur du courant limite pour une dilution donnée du gaz réactif, si la température, la concentration de l'électrolyte et le rapport de mélange charbon/PTFE sont fixés.

.../...

Le tableau n°XIIIrassemble les mesures de courant limite de diffusion pour différentes perméabilités de couches hydrofuges. Les conditions de fonctionnement (KOH 6N - 25 °C - débit cinq fois stoéchiométrique) ont été choisies afin d'éviter l'influence du débit total de gaz réactif que nous verrons plus loin (cf. 4-1) et la présence d'une tension de vapeur d'eau importante qui nous obligerait à faire intervenir un processus de transport de masse à trois composants.

Dans le tableauXIIInous trouvons que :

- les couches hydrofuges en PTFE sont caractérisées par leur diamètre moyen de pores d_m (défini par bulloscopie) et ces perméabilités ont été données tableau n°VIIIet figure n° 31 (cf. III-4.1);

- la concentration molaire C_1 d'oxygène est indiquée en tant que fraction de la concentration molaire d'oxygène pur $4,1.10^{-5}$ moles/cm3 à 25 °C et à la pression atmosphérique;

- le facteur de correction f est déduit des tables (112);

- la densité de courant limite I_L a été déterminée expérimentalement pour une surtension totale de 700 mV ($\simeq$ 600 mV/ENH) (imprécision de l'ordre de 10 %);

- le coefficient k est calculé d'après l'expression (V-9). On recalcule une valeur moyenne $\bar{k}$;

- l'épaisseur de diffusion L a été supposée de 0,3 mm (meilleur compromis du point de vue chute ohmique et développement d'interface gaz électrolyte) en tenant compte des épaisseurs dans le réseau poreux gazeux (couche hydrofuge 0,17 mm, couche catalytique pressée 0,25 mm) et en admettant que seule une partie de la couche catalytique n'est pas inondée;

- le coefficient de diffusion effectif Deff est calculé d'après l'expression (V-9) et une valeur moyenne $\overline{Deff}$ a été prise;

- le facteur de "labyrinthe" λ a été calculé d'après l'expression (V-6) en prenant comme coefficient de diffusion normal de l'oxygène dans de l'azote à 25°C à la pression atmosphérique D = 0,2 cm2/sec. La moyenne $\bar{\lambda}$ a été faite et pour le reste du calcul les valeurs n = 4 et F = 96.500 ont été prises.

Les figures n° 53 et 54 traduisent graphiquement les valeurs du tableau n°XIII.On constate que :

- la densité de courant limite augmente beaucoup plus rapidement avec la teneur en oxygène dans le cas de la couche 10 microns que dans les deux autres;

... / ...

- dans le cas de l'air, l'écart sur les valeurs du courant limite est six fois plus grand entre 10 microns et 5 microns, qu'entre 5 microns et 1 micron;

- les coefficients $\overline{Deff}$ et $\overline{k}$ augmente plus rapidement au-delà de 5 microns;

- le facteur de "labyrinthe" décroît apparemment linéairement avec le diamètre moyen de la couche hydrofuge.

Nous précisons ainsi l'influence de la perméabilité de la couche hydrofuge (par l'intermédiaire du diamètre moyen des pores) sur le transport de gaz réactif à l'intérieur de l'électrode à oxygène jusqu'à l'étape de dissolution à l'interface gaz-électrolyte. Cela nous permet de retenir la structure hydrofuge de dm = 10 microns comme étant le compromis performance électrochimique - hauteur de rétention capillaire (cf. III-**5.2**) le plus fiable pour la réalisation des électrodes.

... / ...

T A B L E A U N° XIII

INFLUENCE DE LA PERMEABILITE DE LA COUCHE HYDROFUGE

d_m	C_1	f	I_L	K	$\bar{k}$	L	Deff	$\overline{Deff}$	λ	$\bar{\lambda}$
μ	10^{-5} gr mol/cm3	-	Amp/cm2	10^{-2} cm/sec.	10^{-2} cm/sec.	10^{-2} cm	10^{-2} cm2/sec.	10^{-2} cm2/sec.	-	-
1	$\frac{1}{20}$ .4,1	1.02	0,03	3,73	3,66	3	0,112	0,110	178	182
	$\frac{1}{10}$ .4,1	1,04	0,06	3,66			0,110		182	
	$\frac{1}{5}$ .4,1	1,11	0,13	3,66			0,110		182	
	$\frac{1}{2}$ .4,1	1,35	0,38	3,60			0,108		185	
5	$\frac{1}{20}$ .4,1	1,02	0,045	5,57	5,43	3	0,167	0,163	120	123
	$\frac{1}{10}$ .4,1	1,04	0,09	5,47			0,164		122	
	$\frac{1}{5}$ .4,1	1,11	0,19	5,43			0,163		123	
	$\frac{1}{2}$. 4,1	1,35	0,56	5,27			0,158		127	
10	$\frac{1}{20}$ .4,1	1,02	0,11	13,60	13,40	3	0,408	0,392	49	51
	$\frac{1}{10}$ .4,1	1,04	0,22	13,40			0,400		50	
	$\frac{1}{5}$ .4,1	1,11	0,47	13,40			0,365		55	
	$\frac{1}{2}$ .4,1	1,35	1,40	13,17			0,395		51	

4 - Etude des paramètres de fonctionnement :

Dans le but de déterminer les conditions expérimentales permettant l'amélioration des performances électrochimiques et d'avoir ainsi des données qualitatives pour la réalisation d'une pile à combustible, nous avons examiné comment varient les courbes intensité-potentiel sous l'influence de divers facteurs : stoéchiométrie et pression des gaz réactifs, concentration et température d'électrolyte.

De nombreuses vérifications portant sur la reproductibilité des expériences ont été effectuées. En outre, chaque série de résultats a été obtenue en utilisant les mêmes électrodes (à hydrogène et oxygène) définies dans le tableau n° XIV, avec 3 cm2 de surface active.

TABLEAU N° XIV

CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES RETENUES

Structures		Caractéristiques
Support	Porosité	40 %
	Epaisseur	0,28 mm
Catalytique	Charbon/Téflon	1,5/1
	Poids métal cat. (prep. n° 2)	O_2 : 1,5 mg/cm2 Ag H_2 : 1 mg/cm2 Pt-B
Hydrofuge	Diamètre moyen des pores	10 μ
	Compactage	100 kg/cm^2

4.1 - Stoéchiométrie des gaz réactifs :

Le régime d'alimentation en gaz a un rôle très important pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible, en assurant à la fois l'apport de réactif vers les électrodes et l'évacuation vers l'extérieur de la chambre à gaz des produits de réaction (eau formée) et d'une partie des calories dégagées par suite de l'irréversibilité de la réaction aux électrodes.

... / ...

Sans entrer à fond dans l'analyse des transports de masse en milieu poreux, nous avons dans ce paragraphe essayé de déterminer l'influence sur les performances électrochimiques des électrodes, du régime d'alimentation et de la dilution possible des gaz réactifs afin de rassembler des données pour la mise en place éventuelle de dispositifs de recyclage des gaz dans la pile.

Les figures n° 55 et 55 bis traduisent respectivement côté cathodique (O_2) et anodique (H_2) l'influence des débits de gaz sur le potentiel des électrodes en régime galvanostatique (600 mA/cm2 : 50 °C, pression atmosphérique , KOH 6 N) et alimentées par des chambres à gaz identiques à celles retenues pour la batterie de piles.

On peut constater que :

- l'influence sur le potentiel du débit total de gaz est plus importante côté cathodique, même avec des gaz pratiquement purs (99,98 %);

- dans le cas de l'air (21 % O_2), au-delà d'un rapport stoéchiométrique d'environ 4, la variation du potentiel en fonction du débit reste inférieure à 10 mV;

- pour des dilutions plus importantes (au-dessous de 21 % O_2) le potentiel reste toujours tributaire du débit même pour des débits très importants, indépendamment du décalage de potentiel dû au changement de pression partielle;

- dans le cas du combustible (hydrogène), un recyclage important n'amènerait pas de perturbations puisque même pour des dilutions atteignant 50 %, l'influence du débit amène une variation du potentiel inférieure à 10 mV au-delà d'un rapport stoéchiométrique de 4 (dilution par l'azote);

- au-dessous de 50 % d'hydrogène, apparaissent des décalages de potentiel plus importants, indépendants du débit et amenés par l'abaissement de la pression partielle.

En conclusion nous pourrons recycler l'hydrogène sans avoir de variation sensible du potentiel mais l'alimentation en air ne permet pas d'envisager le recyclage et nous perdons ainsi un bon pourcentage du débit d'air décarbonaté.

4.2 - Pression des gaz réactifs :

Pour la plupart des usages on a intérêt à réaliser des piles à combustible fonctionnant sous pression atmosphérique de façon à alléger les assemblages. L'influence de la pression des gaz réactifs était cependant intéressante à analyser autant du point de vue théorique que pratique pour des piles correspondant à certaines applications spéciales.

... / ...

Cette étude a notamment été effectuée dans le cadre d'un projet de pile (H_2 - O_2) de 10 kw pour usage sous-marin (projet CNEXO) et à une température de 10°C proche des conditions sous-marines.

4.2.1. Cas des électrodes à oxygène

Pour la cathode, nous avons tout d'abord comparé les courbes intensité-potentiel des électrodes alimentées en air et en oxygène pur à la pression atmosphérique et pour un débit de gaz cinq fois stoéchiomètrique, (figure n°56 et tableau XII).

En ce qui concerne le potentiel en circuit ouvert Vo, les valeurs présentent un écartement qui répond à l'expression :

$$\Delta V = V_{o_{O_2}} - V_{o_{Air}} = 2,3 \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{0,2} \qquad \text{(V-10)}$$

Nous constatons donc un processus à deux électrons en accord avec le mécanisme de l'électrode à oxygène selon la réaction :

$$O_2(ads) + H_2O + 2\,e \longrightarrow HO_2^- + OH^-$$

c'est-à-dire que l'électrode à oxygène peut être considérée comme une électrode de peroxyde d'hydrogène (cf. I-2).

L'écartement progressif des courbes (I-V) de la figure n°55 nous permet de définir les zones I et II selon que l'expression (V-10) est ou non vérifiée. La zone I correspond aux faibles densités de courant pour lesquelles les phénomènes de transport de masse ne sont pas limitatifs ; par contre la zone II montre clairement l'influence de la pression partielle d'oxygène, celle-ci étant le principal paramètre dans le transport d'oxygène à travers l'électrolyte jusqu'aux sites catalytiques (113-114).

L'étude de l'influence de la pression d'oxygène (pour un débit cinq fois stoéchiomètrique) a également été effectuée. Travaillant dans la zone II, nous avons essayé de relier les densités de courant obtenues à potentiel fixe pour différentes pressions partielles d'oxygène (figure n°56 bis). Cette relation se traduit par des droites en coordonnées logarithmiques présentant des pentes proches de 0,5. Nous pouvons ainsi écrire pour une température et une concentration d'électrolyte données :

$$\boxed{\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_V = \left(\frac{PO_{2\ 1}}{PO_{2\ 2}}\right)^{1/2}} \qquad \text{(V-11)}$$

expression d'où on peut déduire le courant cathodique pour une pression d'oxygène donnée, à potentiel constant.

.../...

Le courant augmente rapidement entre 0,2 et 5 kg/cm2; au-delà, cette croissance est moins marquée pour devenir presque nulle à de très fortes pressions. Ces résultats rejoignent les conclusions données par d'autres auteurs travaillant avec des électrodes, planes , non poreuses (115).

4.2.2. Cas des électrodes à hydrogène

Pour l'anode, la figure n°57 montre l'effet de la pression sur la densité de courant à potentiel fixe. C'est aussi en coordonnées logarithmiques une droite dont la pente dépend du potentiel considéré. Pour de fortes polarisations (-750 mv/ENH) l'effet de la pression d'hydrogène est presque nul tandis qu'à faible polarisation (-850 mV/ENH) la densité de courant est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'hydrogène.

En conclusion, la pression du gaz réactif sur les anodes et cathodes affecte comme prévu (loi de NERNST) le potentiel en circuit ouvert. En ce qui concerne le potentiel en charge, les variations sont logarithmiques ce qui indique que du point de vue pratique il n'y a pas intérêt à travailler à de très fortes pressions.

4.3. Concentration d'électrolyte :

La concentration de l'électrolyte est un paramètre important qui conditionne les performances électrochimiques proprement dites mais également le fonctionnement global d'une pile (chutes ohmiques, bilan thermique général, élimination d'eau formée, etc ...) si bien qu'en pratique l'optimisation de ce facteur pour une pile à combustible autonome se révèle complexe.

Nous avons étudié dans le détail l'influence de ce facteur sur les performances électrochimiques des électrodes à gaz pour le cas particulier d'une pile à combustible servant à l'alimentation en énergie d'équipements embarqués sur ballons sondes (projet CNES).

Afin de maintenir un poids minimal constant pendant au moins un mois de fonctionnement de la pile nous avons envisagé l'évolution de la concentration d'électrolyte, en fonction de l'eau formée au cours de la réaction électrochimique (116).

4.3.1. Cas des électrodes à oxygène

Pour la cathode alimentée en oxygène pur (à pression atmosphérique) figure n°58, quand la concentration d'électrolyte augmente la densité de courant débité à potentiel fixe diminue (courbe n°1) suivant une loi analogue à celle concernant la solubilité de l'oxygène dans la potasse (117) (courbe n°4). Cela traduit le fait que l'alimentation en oxygène s'effectue à travers l'électrolyse.

.../...

Etant donné que pour une même concentration d'électrolyte on devrait vérifier l'expression précédente (V-11), nous avons fait des essais en travaillant avec de l'air décarbonaté. Les valeurs mesurées (courbe n°3), chute ohmique déduite, sont comparables à celles prédites (courbe n°2) d'après l'expression (V-11) en tenant compte des valeurs correspondantes à l'oxygène pur.

Nous en déduisons que le mécanisme de l'électrode à oxygène passe par une étape de dissolution de l'oxygène dans l'électrolyte (115) ce qui nous donne une méthode pratique de dosage de l'oxygène dans les électrolytes.

4.3.2. Cas des électrodes à hydrogène

Pour l'anode (figure n° 59) quand la concentration d'électrolyte augmente la densité de courant à potentiel fixe augmente aussi (courbes n°1 et 2) suivant une loi opposée à celle concernant la solubilité de l'hydrogène dans la KOH (118) (courbe n°3). Cela indique que l'alimentation en hydrogène ne s'effectue pas à travers l'électrolyte, mais fait vraisemblablement intervenir une adsorption d'hydrogène sur le catalyseur (charbon Pt/Pd).

La présente étude sur la concentration d'électrolyte a été complétée par des mesures de conductivité et de viscosité dynamique sur potasse pure et partiellement carbonatée ; ceci a fait l'objet d'une publication séparée (119). Les valeurs obtenues servent de base au calcul de conception des batteries des piles à combustible.

4.4- Température d'électrolyte :

De même que pour la concentration de l'électrolyte, la température conditionne de nombreux facteurs (conductivité, pression de vapeur, vitesse des réactions) impliqués dans le fonctionnement autonome d'une pile à combustible.

La présente étude relative au comportement des électrodes à gaz a contribué au développement du projet d'une pile (H_2/air) de 70w de puissance permanente destinée à l'alimentation d'une balise de navigation aérienne pendant 5000 heures (projet STNA).

Pour l'électrode à air, figure n°60, nous constatons que la densité de courant augmente d'une manière prononcée avec la température mais à partir d'une certaine température (environ 60°C) cette croissance cesse et on trouve au-delà une diminution du courant due en particulier à la diminution de solubilité comme il a été indiqué précédemment.

.../...

Pour l'électrode à hydrogène (figure n° 61) les différentes courbes ne présentent pas de maximum dans l'intervalle de température considéré. L'augmentation de la densité de courant avec la température est plus prononcée que dans le cas de l'électrode à air, 2,2 mA/cm2 pour l'hydrogène contre 1,5 mA/cm2 pour l'air par unité de température (courbe n° 2).

Ceci a été complété par le calcul des énergies d'activation des deux réactions considérées. La variation de la densité de courant en fonction de la température doit correspondre à l'expression suivante :

$$I = n.F.K.Co.e^{\frac{W_A - \alpha nF(V - E°_{eq})}{RT}} \qquad (V-12)$$

où

- K : constante de vitesse à température infinie ($\frac{1}{T} = 0$)
- Co : concentration de réactif au voisinage de l'interface réactionnelle
- α : coefficient de transfert du processus direct
- W_A : énergie d'activation réelle du processus

En conséquence, la pente de la droite $\log I = f(\frac{1}{T})$ (figure n° 62) donne la valeur de l'énergie d'activation globale :

$$W'_A = W_A - \alpha nF\,(V - E°_{eq}) \qquad (V-13)$$

Pour l'électrode à air (courbe n° 1 - figure n° 62) nous trouvons une droite brisée à partir de 60 °C; ceci traduit l'intervention de processus nouveaux qui affectent l'allure du phénomène global (angle de contact charbon-électrolyte, activité des ions péroxydes, solubilité de l'oxygène, etc...). Le calcul effectué sur la partie ascendante donne une énergie d'activation de 4,67 Kcal/mole à 100 mV/ENH, ce qui est comparable aux valeurs classiques des énergies d'activation des phénomènes diffusionnels (120).

Pour l'électrode à hydrogène (courbe n° 2 - figure n° 62) nous trouvons une droite de pente de 3,75 Kcal/mole à - 750 mV/ENH, ce qui montre également que le phénomène limitatif est essentiellement d'ordre diffusionnel.

.../...

5 - Performances en piles hydrogène-air :

A l'aide des électrodes à gaz étudiées précédemment, dont l'image est donnée sur la photo n° 4, nous avons réalisé des piles hydrogène-air de différentes puissances qui ont été contrôlées sur un banc d'essai comportant divers dispositifs de régulation représentés sur la figure n° 63.

5.1 - Elément unitaire :

Le couple d'électrodes, anode-cathode, est monté selon le schéma de la figure n° 64 utilisant une technique de moulage de résines époxydes matérialisant une pile élémentaire.

L'élément unitaire réalisé avec des électrodes de 200 cm2 de surface active, dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau n° XIV, présente une courbe courant-force électromotrice (figure n° 66-B) qui est décalée par rapport à celle déduite des courbes (I-V) de ces mêmes électrodes en demi-pile (figure n° 66-A), sur 3 cm2 de surface active. Les problèmes d'hétérogénéité thermique, concentrations des gaz réactifs, drainage de courant, etc...., sont les causes essentielles d'un tel décalage.

Nous constatons aussi (figure n° 66-B) que la f.e.m. varie d'une manière linéaire au-dessous de 0,85 volt, mettant ainsi en évidence la prépondérance des pertes ohmiques (électrolyte, électrodes) dans la chute de la tension aux bornes de l'élément unitaire.

5.2 - Module de pile :

La technologie d'assemblage des électrodes a été mise au point avec d'autres chercheurs au sein du groupe développement des piles à combustible de l'I.F.P. (121).

L'objectif recherché avait été d'assembler de la manière la plus compacte et la plus légère possible un certain nombre des éléments unitaires qui ont été interconnectés , en série et en parallèle pour donner la puissance recherchée sous une tension convenable. L'assemblage en série permet de fournir une tension élevée tandis que celle en parallèle assure le maximum de sécurité de fonctionnement.

Pour limiter l'encombrement, les chambres à gaz ont été conçues communes à deux éléments adjacents. Six éléments unitaires ont d'abord été assemblés en parallèle, suivant le schéma de la figure n° 65, représentant 1200 cm2 de surface active.

Chaque module de pile, type "432" comprend quatre groupes en série de six éléments en parallèle constituant un bloc analogue à celui représenté photo n° 5 (vues d'un bloc), lequel est réalisé par moulage avec des résines époxydes.

... / ...

Photo n° 4

Cliché n° 69 04 29 03
Division Documentation Information
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

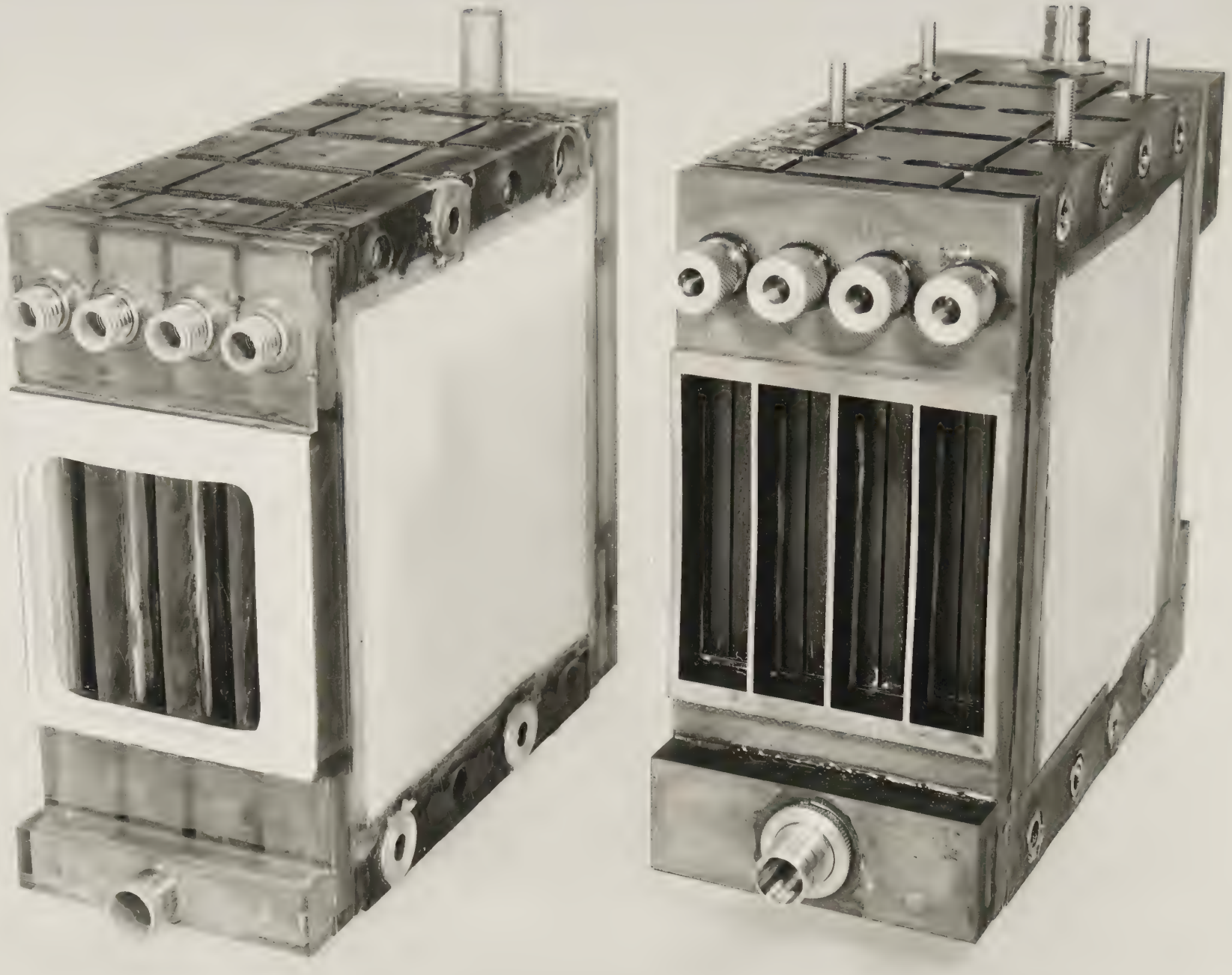


Photo n° 5

Visa n° 69-05-20-14

On obtient pour le module de pile une f.e.m. à vide de l'ordre de 4 volts et sous différentes charges et pour différentes températures les performances sont indiquées figure n°67. Nous relevons les caractéristiques suivantes :

- la courbe de f.e.m. prévue des électrodes à 60°C s'écarte de celle obtenue en module de pile, le courant étant seulement de 55 ampères au lieu de 90 ampères pour 2,8 volts. Les phénomènes d'hétérogénéité sont ici encore plus accentués que sur un élément unitaire (répartition des gaz, inhomogénéité thermique, qualité de fabrication des électrodes, collecte de courant, etc ...), comme on a pu le mettre en évidence sur le banc d'essai ;

- l'influence de la température d'électrolyte se manifeste clairement pour des fortes intensités de courant : pour 2,5 volts on a 80 ampères à 60°C au lieu de 70 ampères à 50°C. En plus, tandis que la f.e.m. varie linéairement avec le courant à 60°C,il y a changement de pente et la f.e.m. chute plus rapidement à 50°C ;

- pour la puissance électrique, les courbes de valeurs obtenues s'écartent rapidement (à partir de 30 ampères) de celle prévue à 60°C. La courbe de 50°C présente un maximum de puissance de 200 watts pour 100 ampères.

Ces résultats ont été vérifiés lors des essais de contrôle réalisés au Laboratoire Central des Industries Electriques (L.C.I.E.) en Mars 1969 (122).

Compte-tenu de ce que dans le module de pile, type "432", il y a quatre groupes en série, nous constatons d'après la figure n°67 que pour 2,8 volts (0,7 volt par groupe) à 60°C on a 45,8 mA/cm2 et 32 mW/cm2 avec un rendement de conversion élevé (58%) très supérieur à ceux des machines thermiques traditionnelles.

Ces performances des modules de piles acquises avec les couples d'électrodes de préparation n°1 (cf. V-3.1.1.) ont été nettement améliorées par l'utilisation de nouvelles électrodes (préparation n°2) et une meilleure collecte de courant à la sortie des bornes. Nous avons atteint les 50 mW/cm2 à 60°C pour le même rendement de conversion.

6 - Essais d'endurance :

Les essais d'endurance que nous consignons ici concernen ceux effectués en demi-pile pour les électrodes à air et à hydrogène, en pile pour les éléments unitaires et les modules de pile, et enfin en batterie de 500 watts utiles qui a été testée avec succès au L.C.I.E. (Novembre 1968 - Mai 1969).

Des incidents et des arrêts sont fréquents dans ces modes d'essais, aussi les données en demi-pile et en pile ne sont que les meilleures valeurs obtenues au cours de ces dernières années (1968 - 1969 - 1970).

.../...

6.1 - En demi-pile :

Etant donné la sévérité des tests d'endurance galvanostatique nous avons retenu les essais les plus intéressants, rapportés sur les figures n°68 et 69 pour des électrodes à air et à hydrogène de 100 cm2 de surface active en KOH 8 N à 60°C. On constate que les régimes de charge peuvent être augmentés avec les électrodes de préparation n°2 sans pour cela avoir des surtensions plus importantes.

La durée des essais d'endurance (supérieure à 3000 heures) montre que les performances obtenues sont assez stables dans le temps.

6.2 - En pile hydrogène-air :

La mise en oeuvre des essais d'endurance de piles a demandé la tenue dans le temps des asservissements nécessaires à leur fonctionnement normal (cf. V-5.1- figure n° 63).

Nous trouvons dans la figure n° 70-A l'endurance d'un bon élément unitaire lequel fournit 50 mA/cm2 à 0,6 volt après 2000 heures de fonctionnement à 60°C.

Parmi les causes des chutes de performances rencontrées, nous devons signaler l'insuffisance de la décarbonatation de l'air provoquant ainsi l'obturation par dépôt de carbonate de potassium dans les pores de la cathode. Après lavage de la chambre à air l'élément retrouve ses performances.

La courbe d'endurance du module de pile type "432" (figure n°70-B) montre une bonne stabilité des performances après 1500 heures de fonctionnement (41,66 mA/cm2 à 0,67 volt par élément). Les incidents survenus le plus fréquemment étaient dus aux fuites d'électrolyte, court-circuitage et mauvaise décarbonatation de l'air.

6.3 - En batterie 500 watts utiles :

L'essai dont il est rendu compte ici concerne le modèle probatoire de la batterie H_2/air, photo n°6, dont l'étude et la réalisation ont fait l'objet d'un contrat de la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique. Cette batterie constitue l'aboutissement des travaux menés par notre groupe (CIPEL, L.C.L., UGINE CARBONE et l'I.F.P.).

La figure n°71 résume le déroulement de ces essais qui ont eu lieu du 19 Novembre 1968 au 4 Mai 1969. Pendant la première période assignée de 450 heures au régime nominal de 500 watts à raison de 12 heures par jour (ce qui correspond à une durée de vie d'environ 1500 heures), la tension est toujours restée voisine de 11 volts avec des variations inférieures à 5% autout de cette valeur. Les essais dits "spéciaux", correspondant à une série d'expériences de fonctionnement dans des conditions diverses (régimes de charge variés, conditions ambiantes différentes, etc ...), ont montré la souplesse d'utilisation. Enfin, des essais dits "destructifs", ont permis d'apprécier les possibilités limites d'une telle batterie (122).

.../...

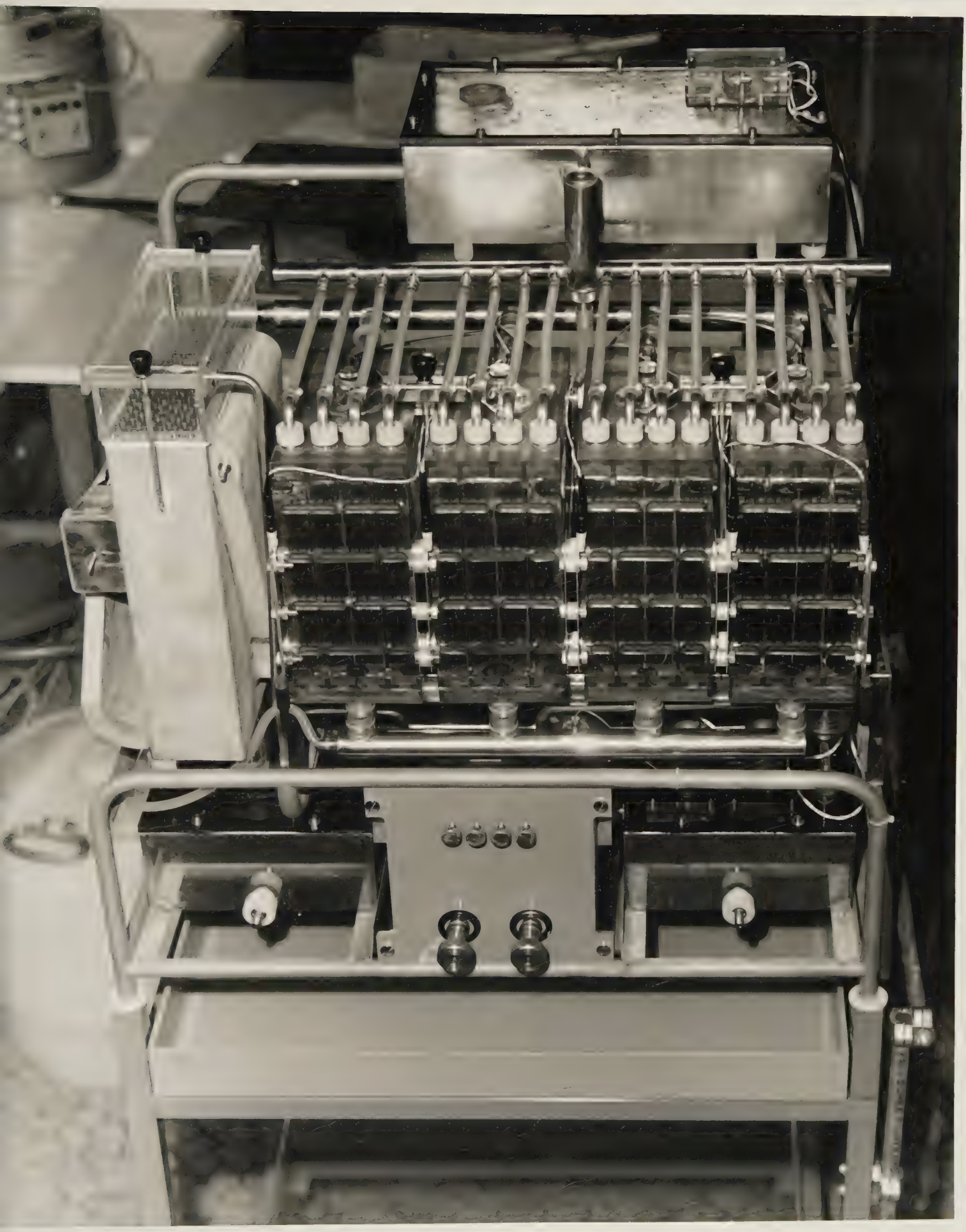


Photo n° 6

7 - Application aux piles zinc-air :

Indépendamment de la réalisation des piles hydrogène-air (ou éventuellement oxygène) qui était le but principal de notre travail, les résultats obtenus sur les électrodes peuvent s'appliquer à d'autres dispositifs. Il s'agit notamment des piles métal-air qui, sans avoir l'endurance des piles à combustible proprement dites, présentent divers avantages de simplicité et d'énergie massique qui peuvent les faire retenir pour certaines applications.

Pour de telles piles il est important d'avoir une alimentation en air par diffusion naturelle et nous avons mis au point une cathode pouvant travailler dans ces conditions sans chute importante des performances. Elle a été utilisée pour la réalisation des prototypes des piles zinc-air de forte capacité par la CIPEL (123).

Nous n'approfondirons pas les aspects thermodynamiques et cinétiques du couple O_2/KOH/Zn, lesquels ont fait l'objet de très nombreux travaux (124 - 125).

Ces piles zinc-air sont amorçables par remplissage à l'eau et rechargeables mécaniquement par remplacement des anodes épuisées (tout en conservant les mêmes cathodes).

Pour la cathode à air, la figure n° 72 nous permet de constater une grande stabilité du potentiel au cours de différentes décharges successives à 60 mA/cm2 à température ambiante.

L'élément unitaire Zn-Air à diffusion naturelle présente une f.e.m. à vide de 1,4 volt (théoriquement 1,67 volt). La f.e.m. en charge varie au cours du temps et pour différentes décharges comme l'indique la figure n° 73. Nous constatons que :

- la f.e.m. chute d'abord rapidement (les deux premières heures) pour rester stable les cinq heures suivantes et puis elle décroît graduellement par accroissement de la polarisation anodique;

- les différentes décharges effectuées avec la même cathode sont très reproductibles. Un tel élément délivre ainsi 160 wh pendant 10 heures sous une tension moyenne de 1 volt.

Les résultats acquis permettent d'envisager la réalisation de prototypes d'une énergie massique d'environ 200 wh/kg, lesquels sont actuellement en cours d'essai.

... / ...

8 - Conclusions :

Nous avons explicité les principaux paramètres définissant la structure générale de l'électrode choisie et déterminé les conditions de fonctionnement optimales afin d'assurer à la fois performances, fiabilité et maintien des caractéristiques dans le temps.

Les écarts observés des performances des électrodes en demi-pile et en pile sont essentiellement dûs aux problèmes d'hétérogénéité posés par l'extrapolation des résultats à de grandes dimensions d'électrodes. L'étude approfondie de la géométrie des électrodes et des assemblages en modules de piles, sur laquelle portent actuellement nos efforts, permettra une meilleure utilisation des électrodes à gaz de grandes surfaces actives.

Cependant même à l'heure actuelle les résultats obtenus ont permis de réaliser l'équipement de nombreux prototypes et la fabrication en série d'électrodes (plus de 15.000 unités fabriquées par la Société le Carbone Lorraine).

-----oooOooo-----

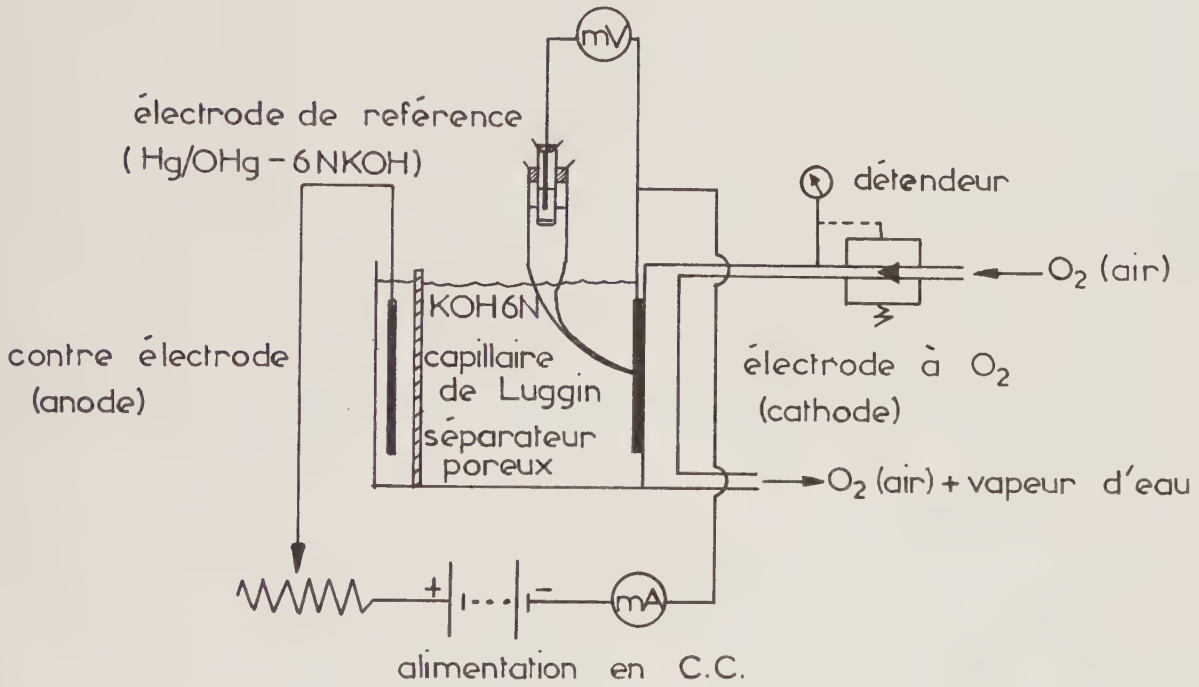


Figure n°41 - Schéma du montage galvanostatique utilisé

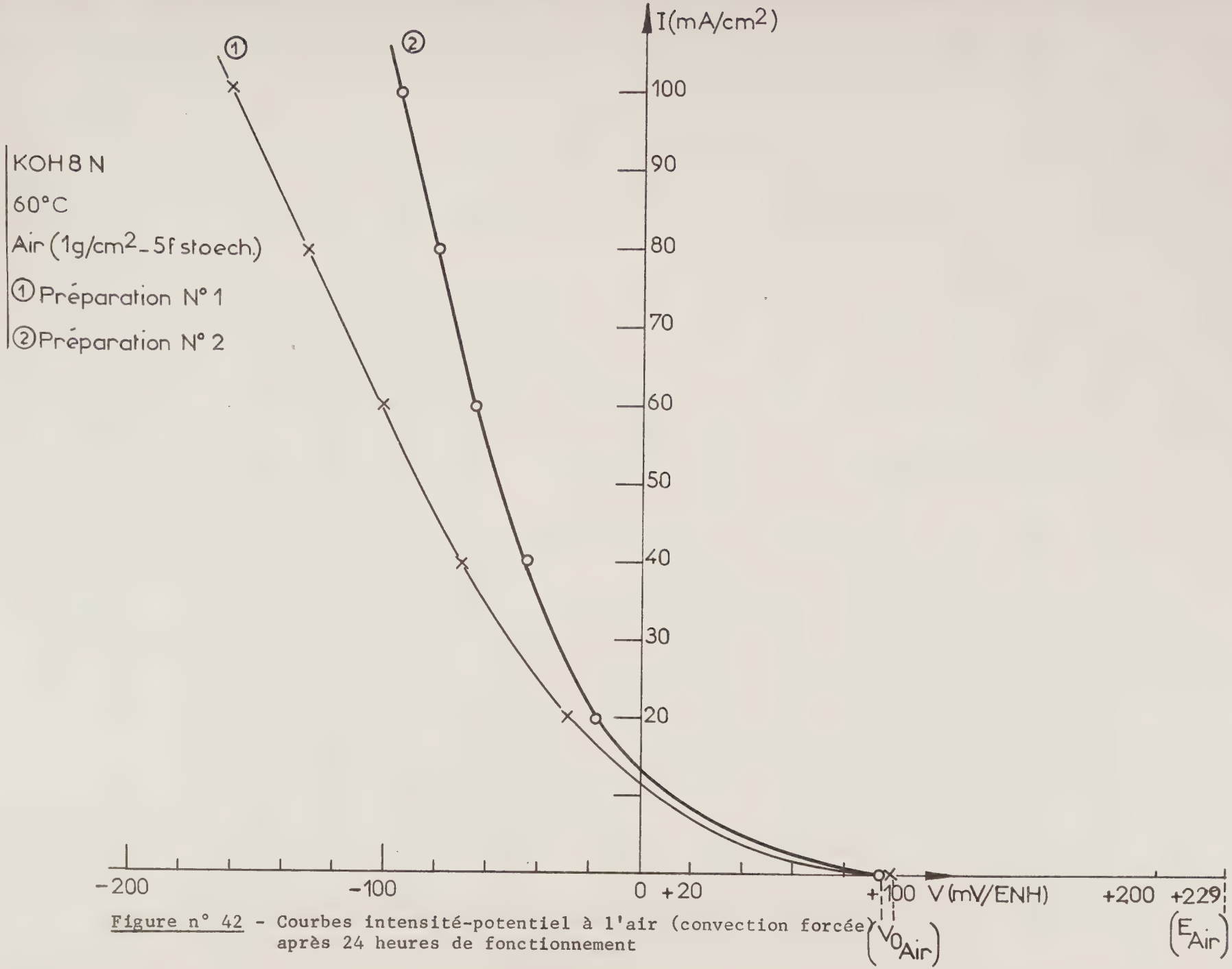


Figure n° 42 - Courbes intensité-potentiel à l'air (convection forcée) après 24 heures de fonctionnement

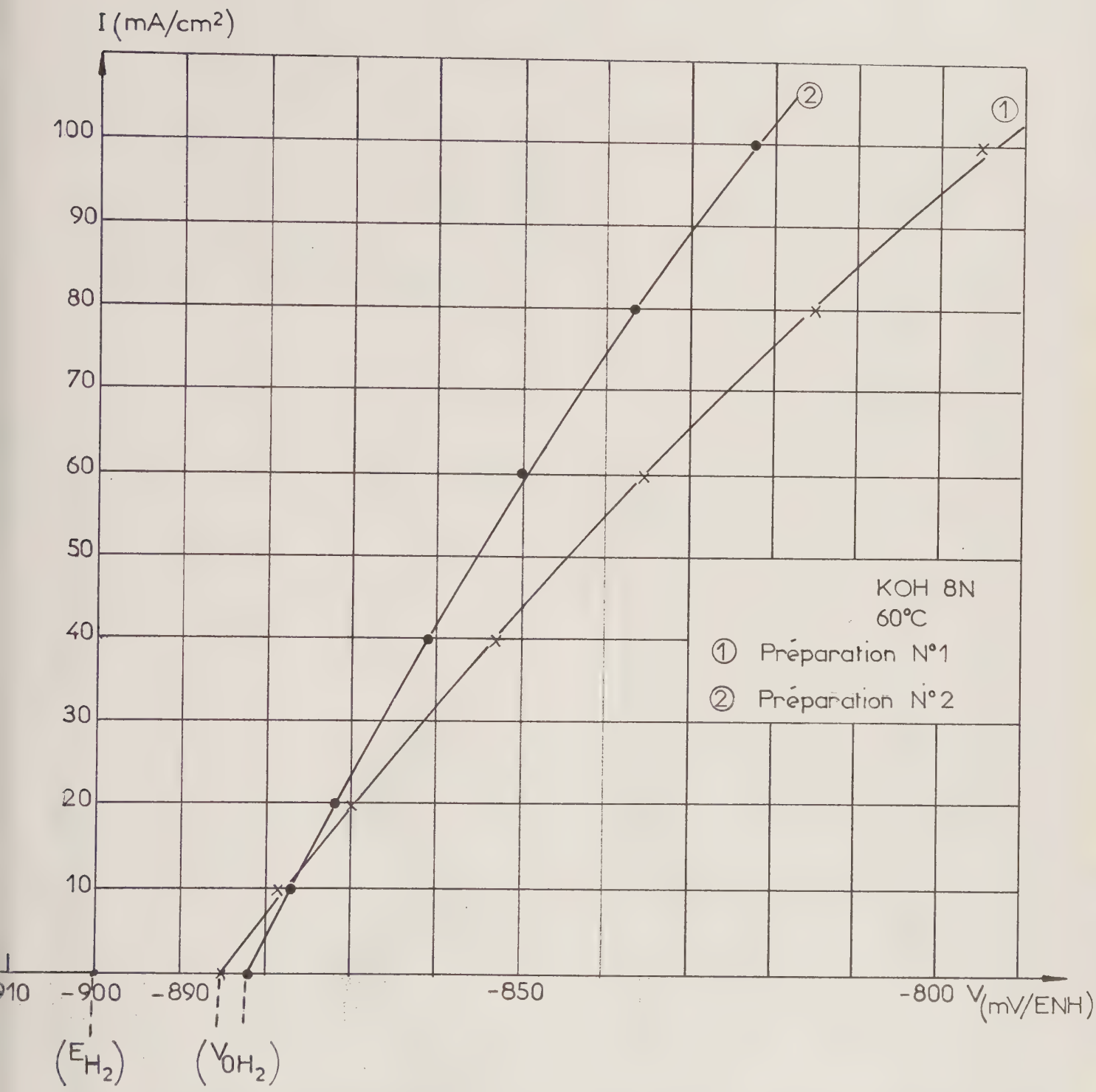


Figure n°43- Courbes intensité-potentiel à l'hydrogène (5g/cm^2 et 5 fois stoechiométrique) après 24 heures de fonctionnement

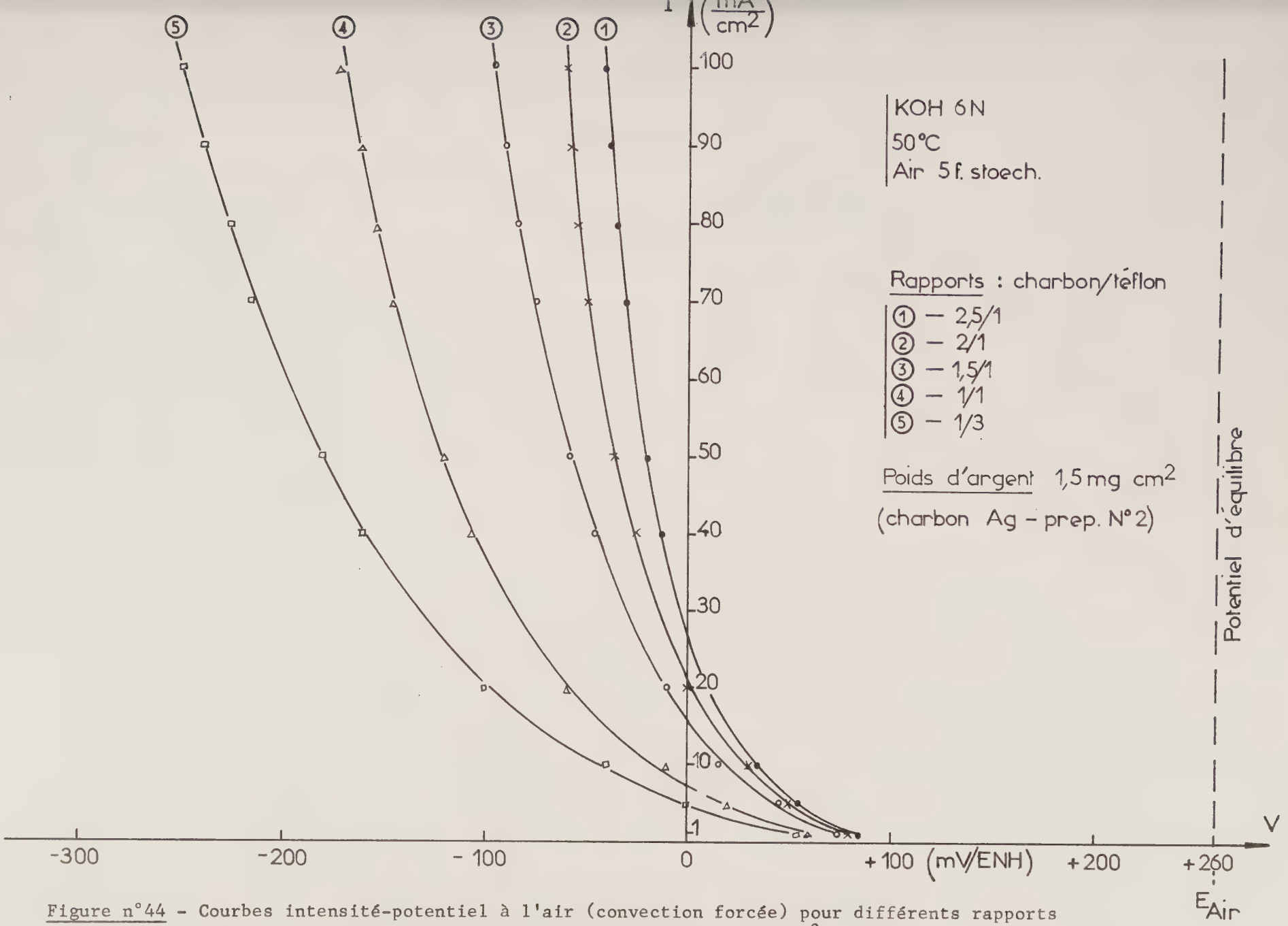


Figure n°44 - Courbes intensité-potentiel à l'air (convection forcée) pour différents rapports charbon/téflon et même concentration d'argent (1,5 mg/cm²)

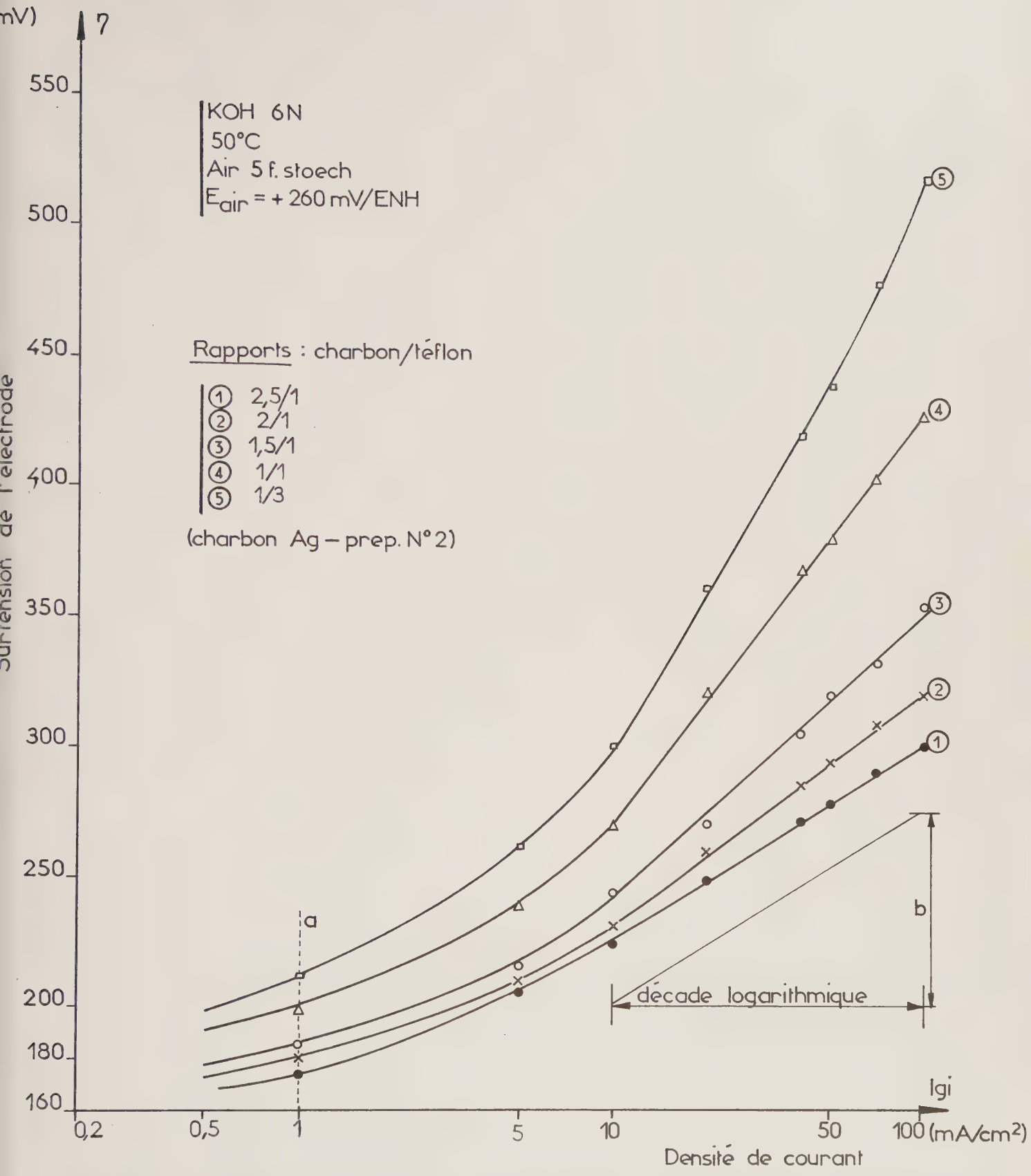


Figure n°45 - Tracés des courbes η = f (lgi) pour différents rapports charbon/téflon de cathodes à air de 3 cm^2

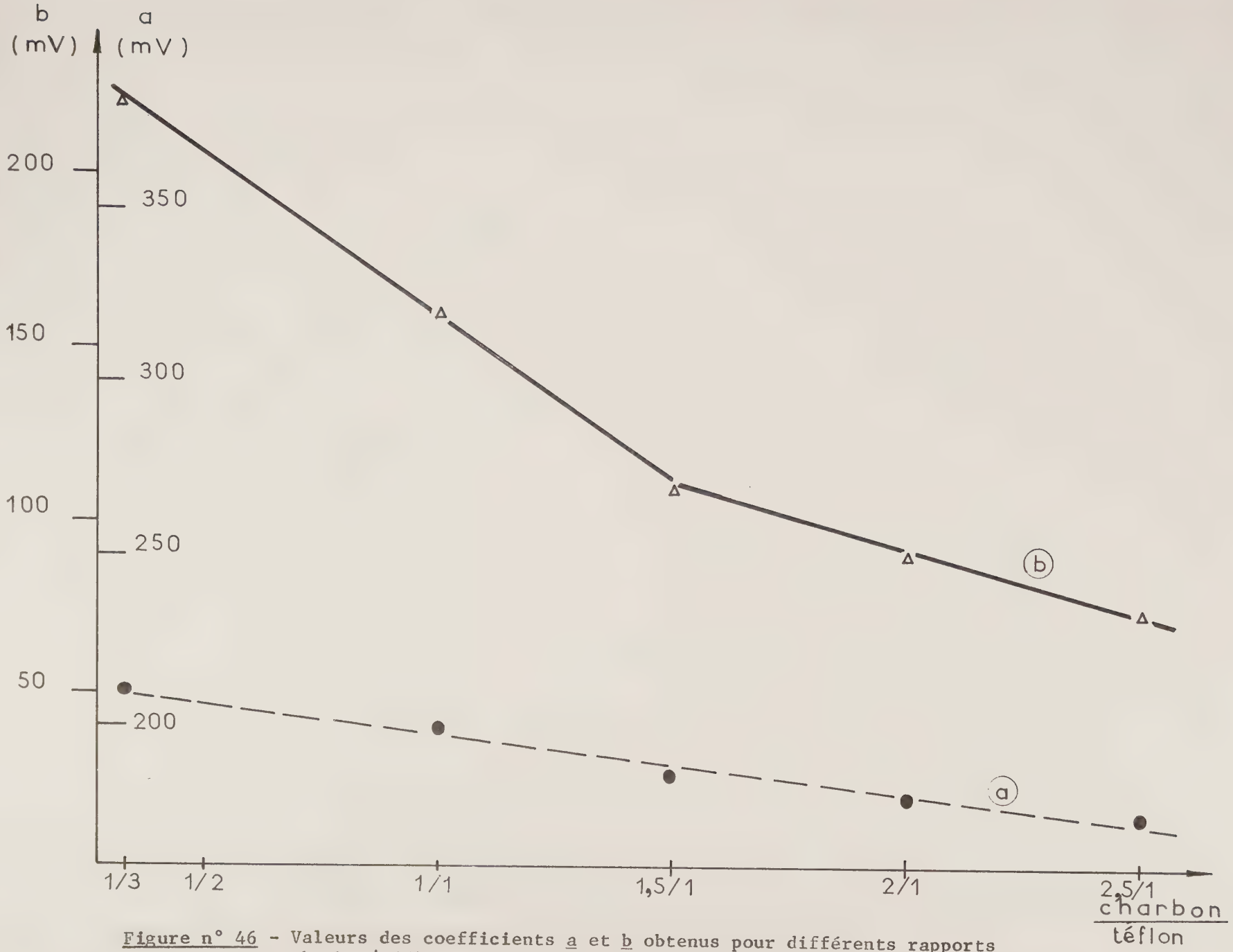


Figure n° 46 - Valeurs des coefficients a et b obtenus pour différents rapports charbon/téflon des cathodes à air

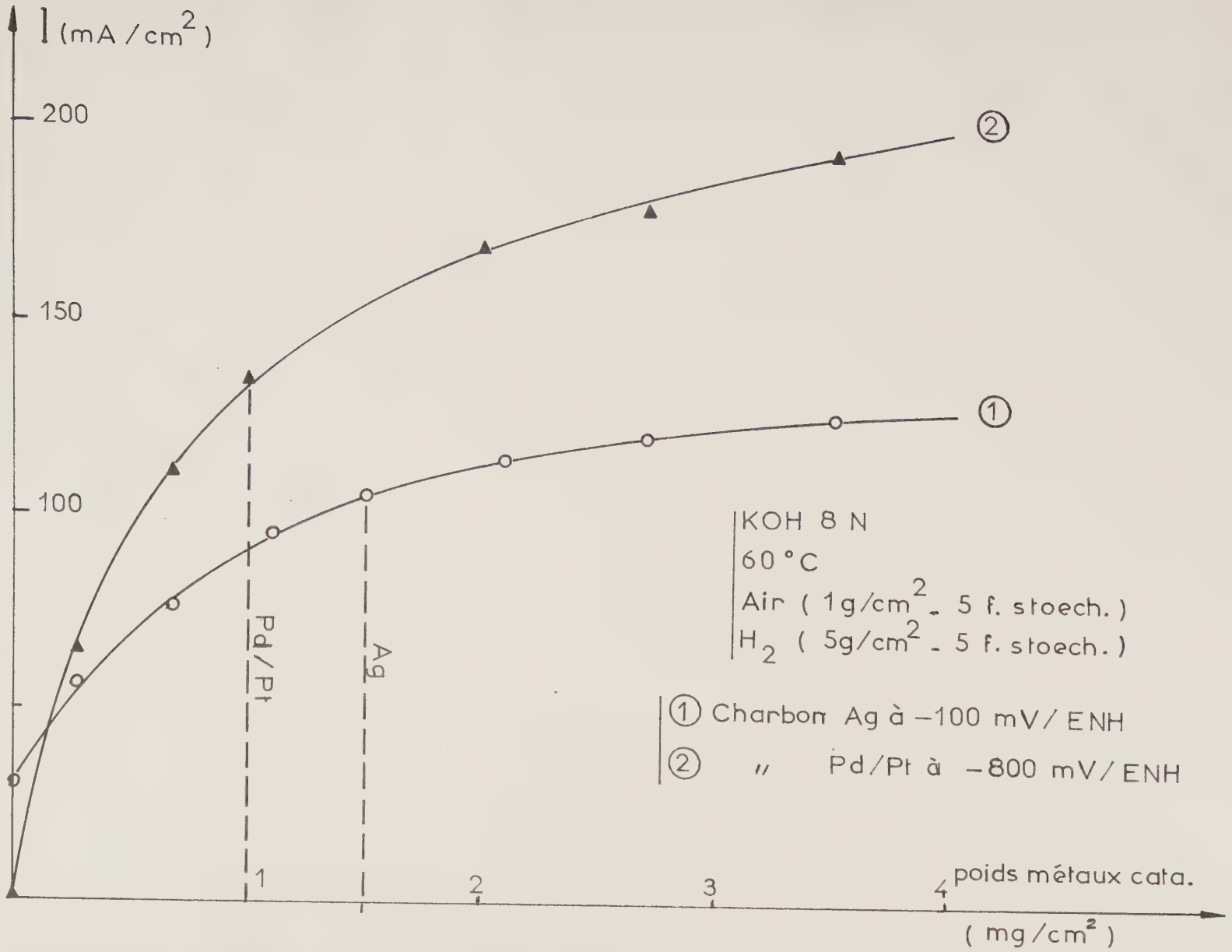


Figure n° 47 - Variation de la densité de courant avec le poids de métaux catalytiques pour des électrodes à air et à hydrogène fonctionnant à-100 mV/ENH et - 800 mV/ENH respectivement

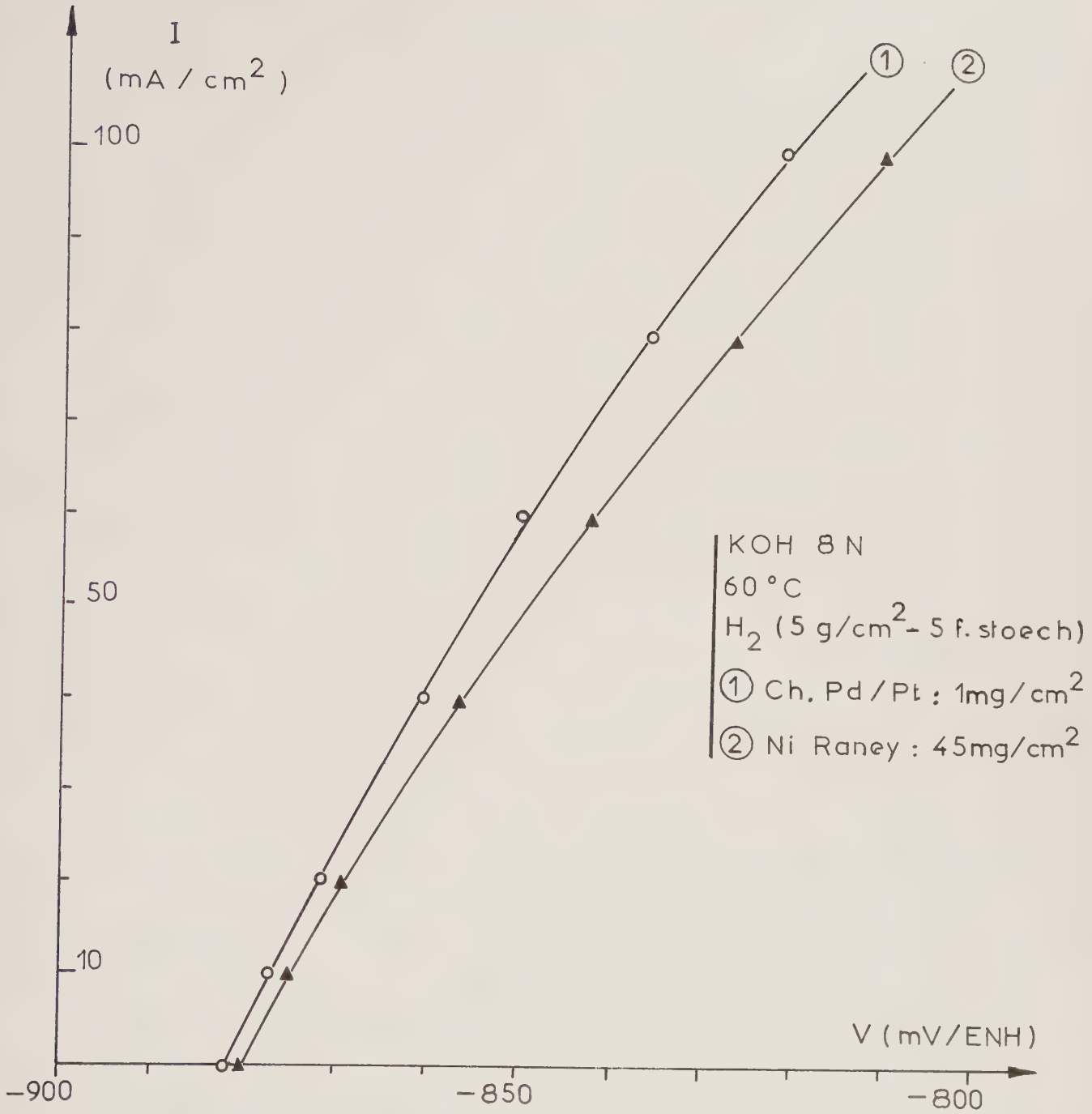


Figure n° 4 8 - Courbes intensité-potentiel des électrodes à hydrogène pour différents métaux catalytiques

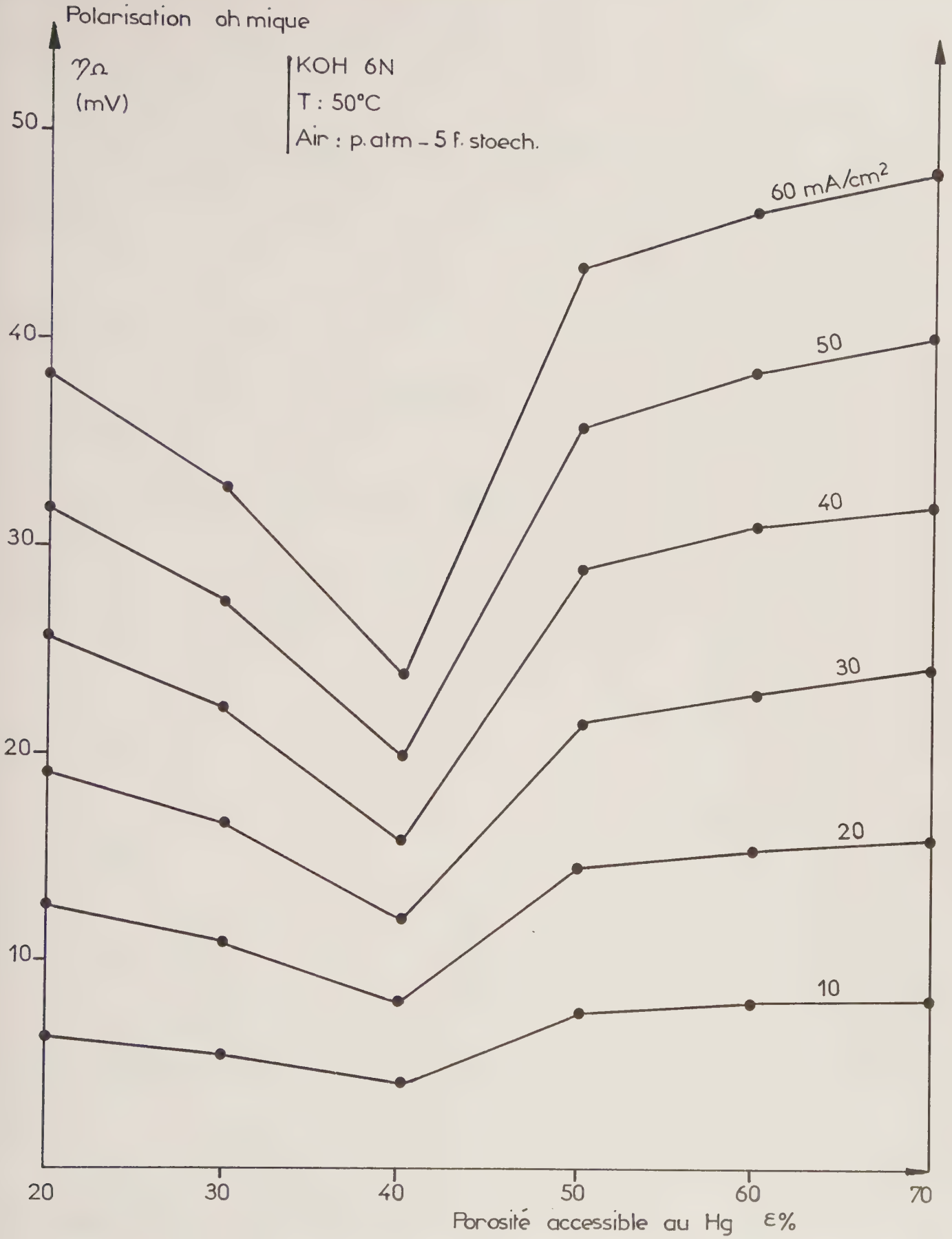


Figure n°49 - Influence de la porosité au Hg des supports de nickel fritté sur la surtension ohmique

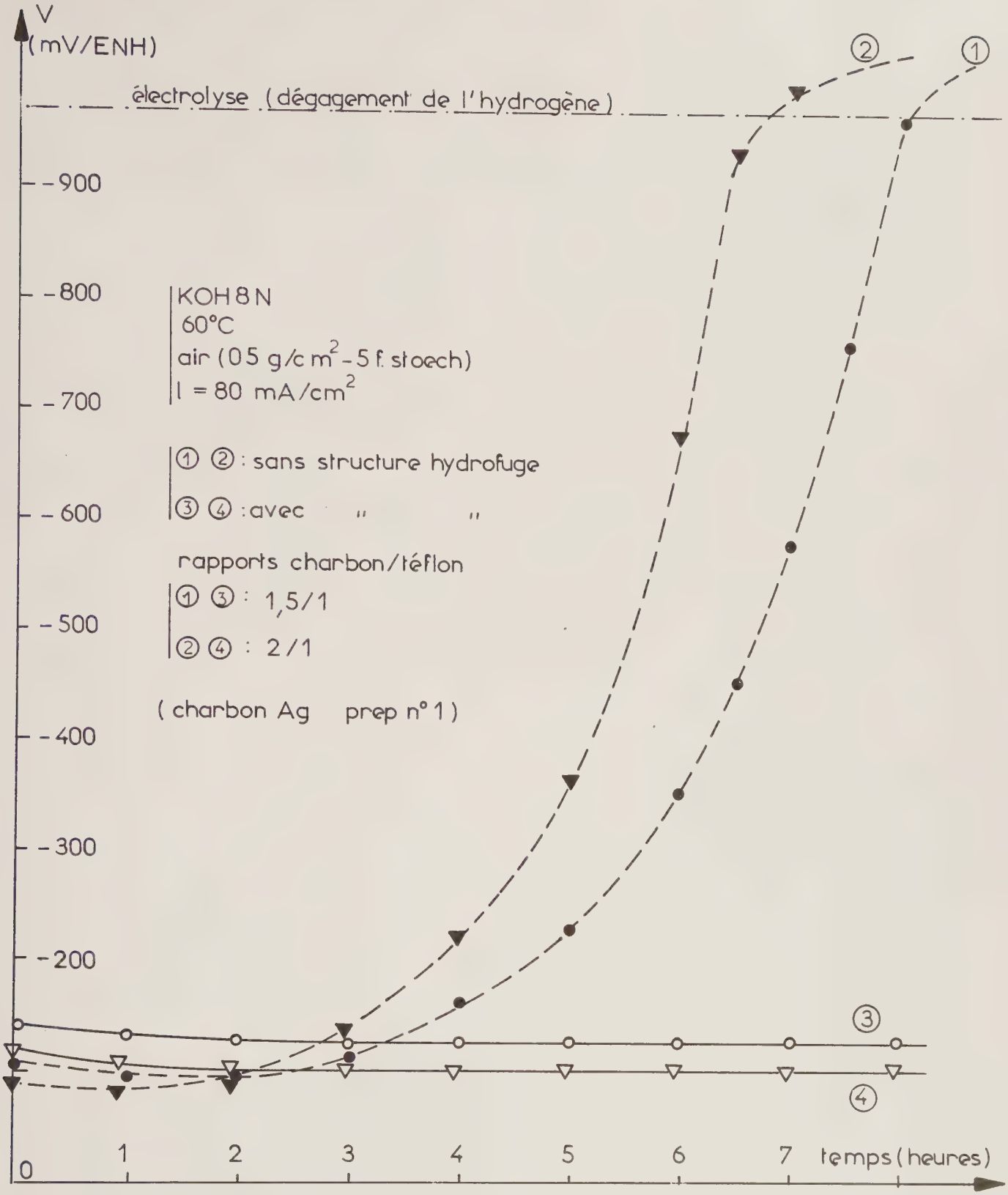
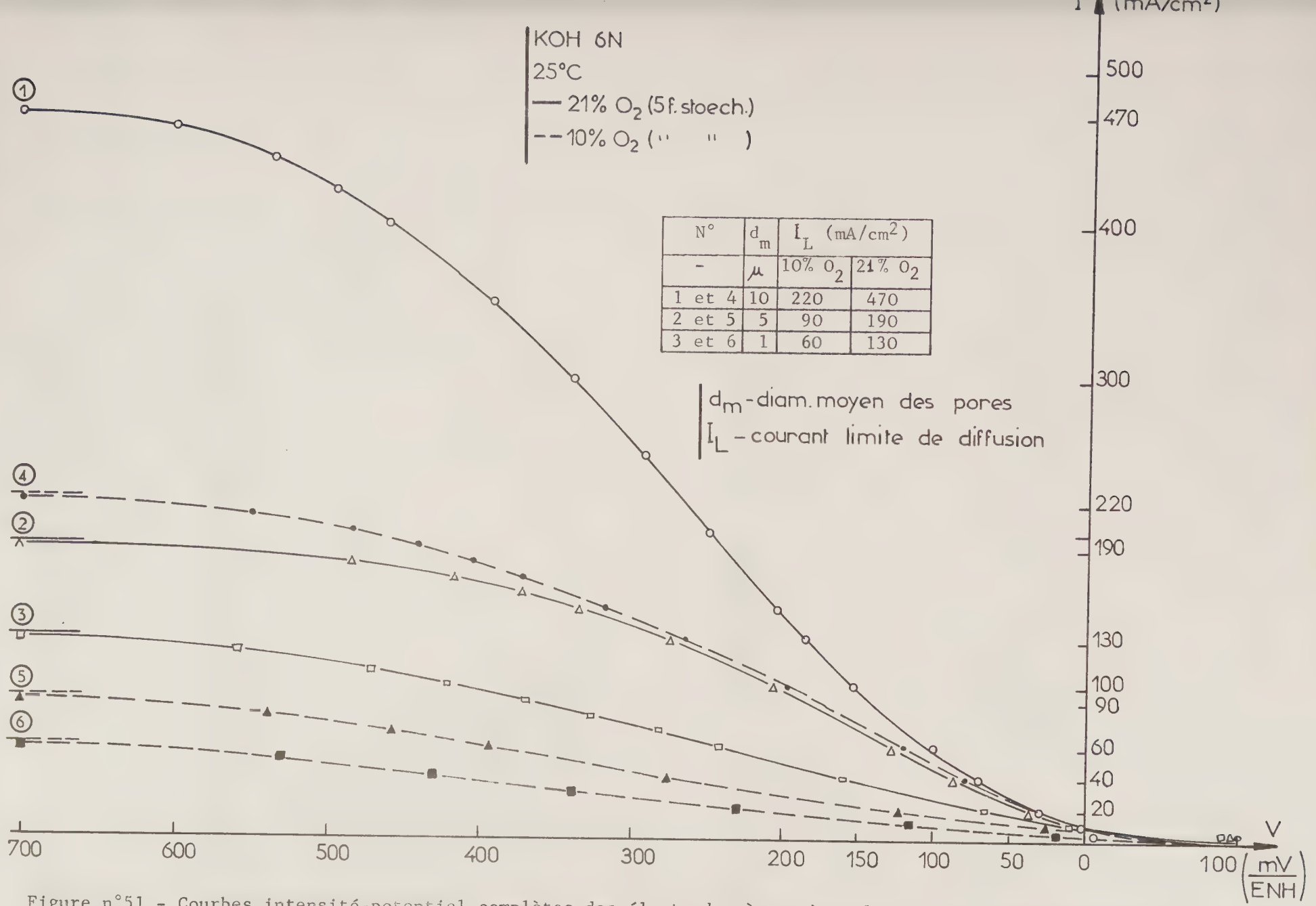


Figure n° 50 - Variation du potentiel de l'électrode à air à densité de courant cte (I = 80 mA/cm^2) pour des électrodes sans, puis avec structure hydrofuge.



N°	d_m	I_L (mA/cm²)	
-	μ	10% O_2	21% O_2
1 et 4	10	220	470
2 et 5	5	90	190
3 et 6	1	60	130

Figure n°51 - Courbes intensité-potentiel complètes des électrodes à oxygène alimentées en oxygène azoté pour différentes structures hydrofuges

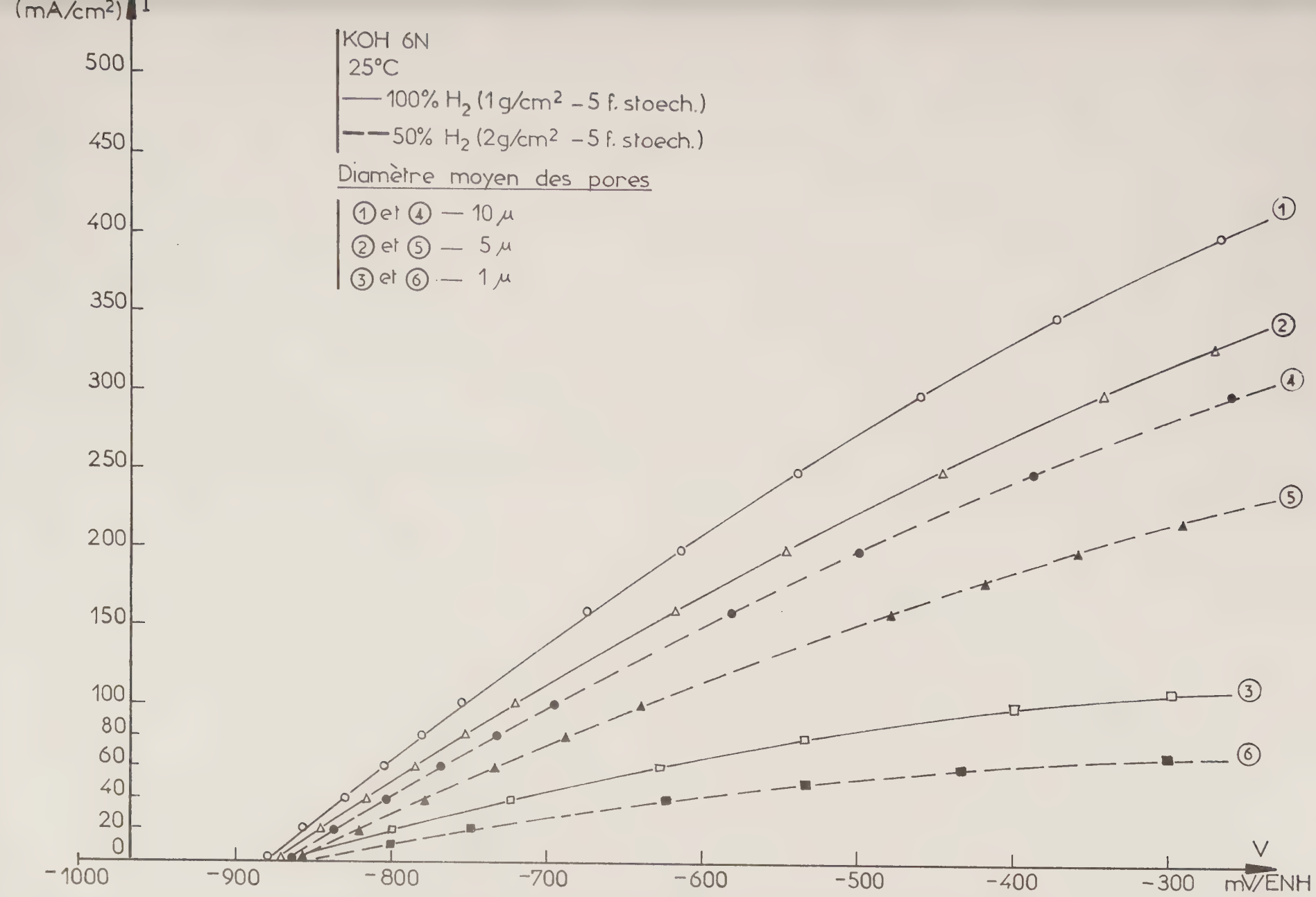


Figure n°52 - Courbes intensité-potentiel des électrodes à hydrogène alimentées en hydrogène pur et hydrogène azoté pour différentes structures hydrofuges

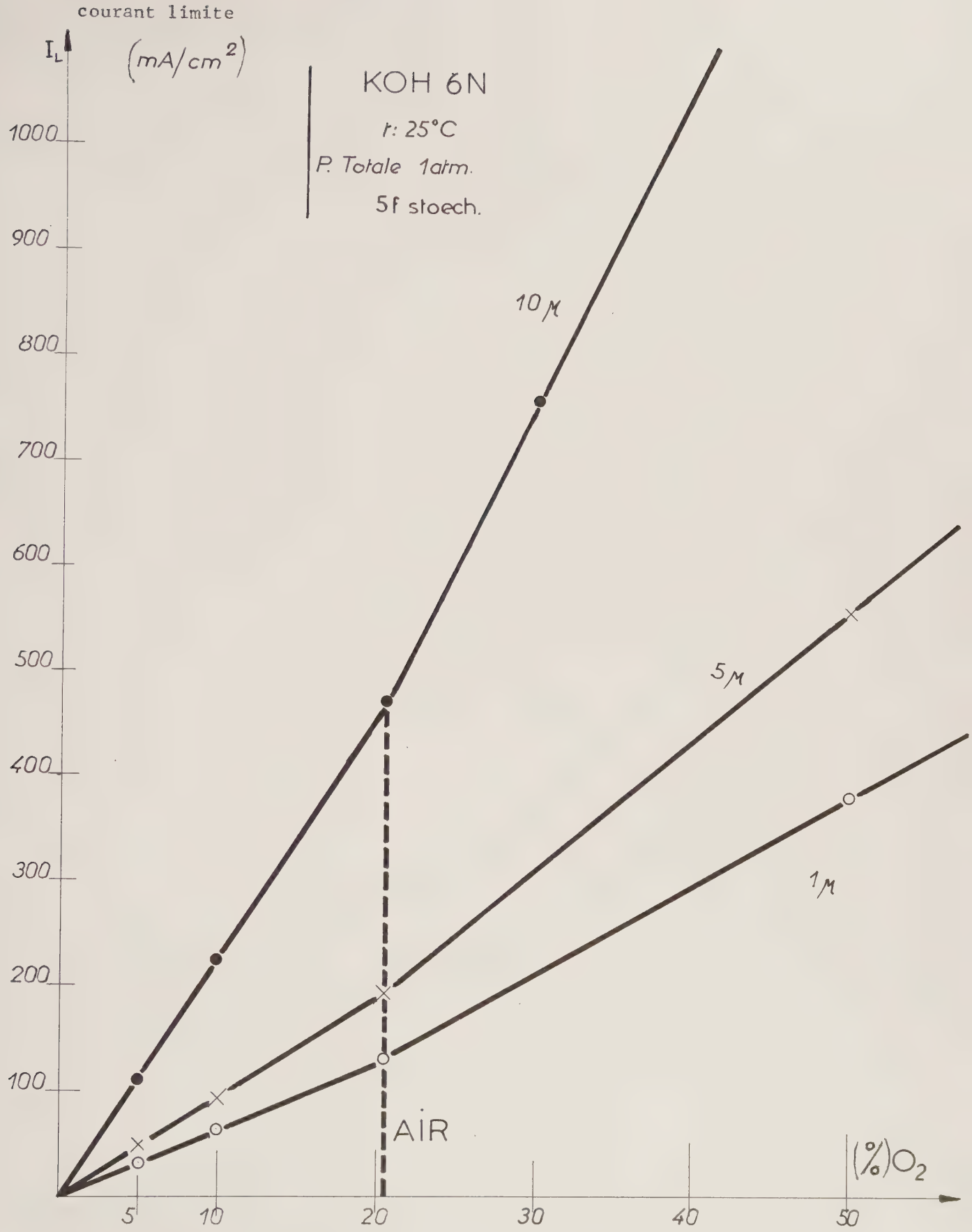


Figure n°53 - Variation du courant limite de diffusion pour différentes teneurs d'oxygène et différentes couches hydrofuges

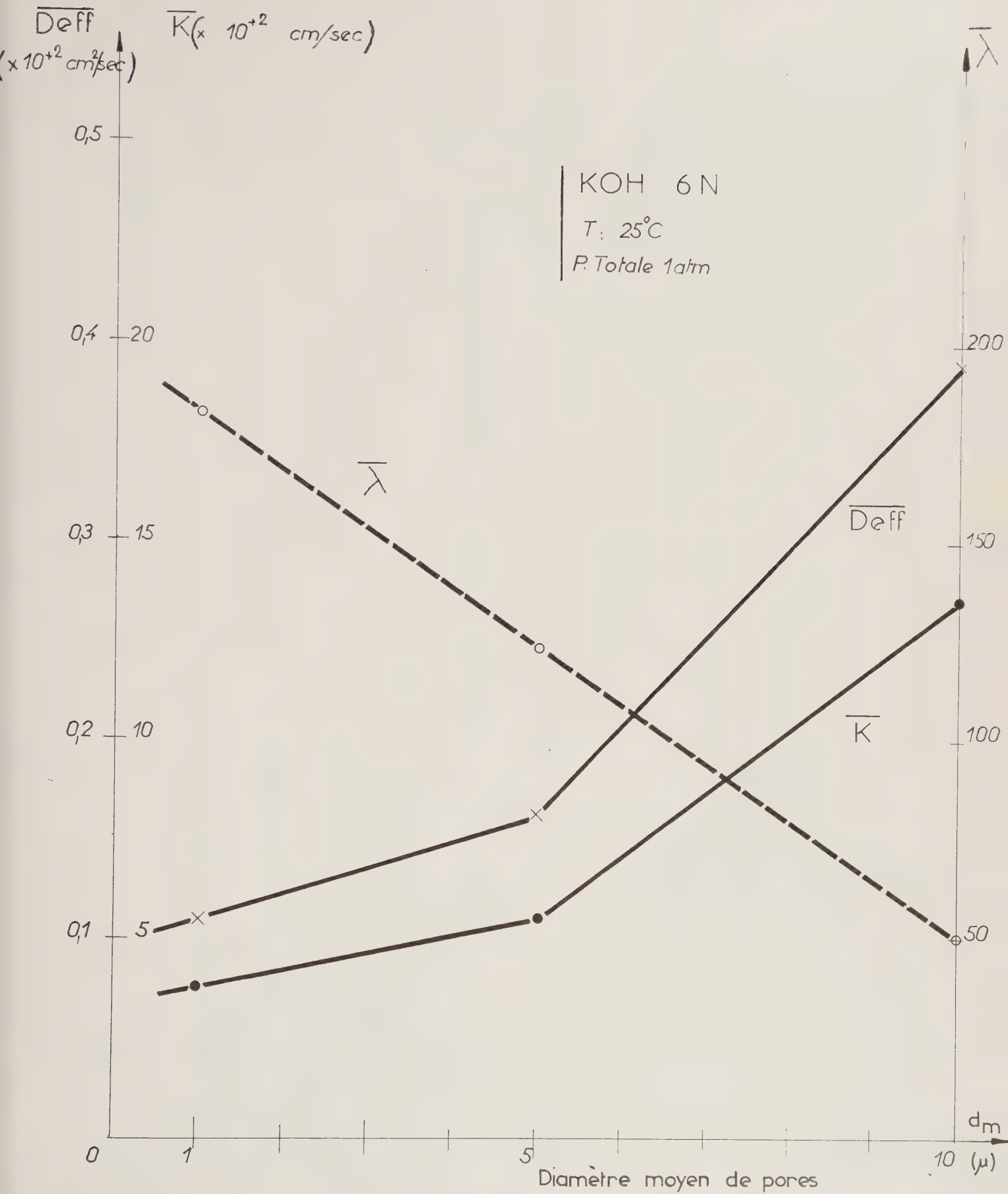


Fig.54 - Valeurs de calcul prises pour les coefficients $\overline{K}$, $\overline{D}_{eff}$ et $\overline{\lambda}$ pour différents diamètres moyens de pores

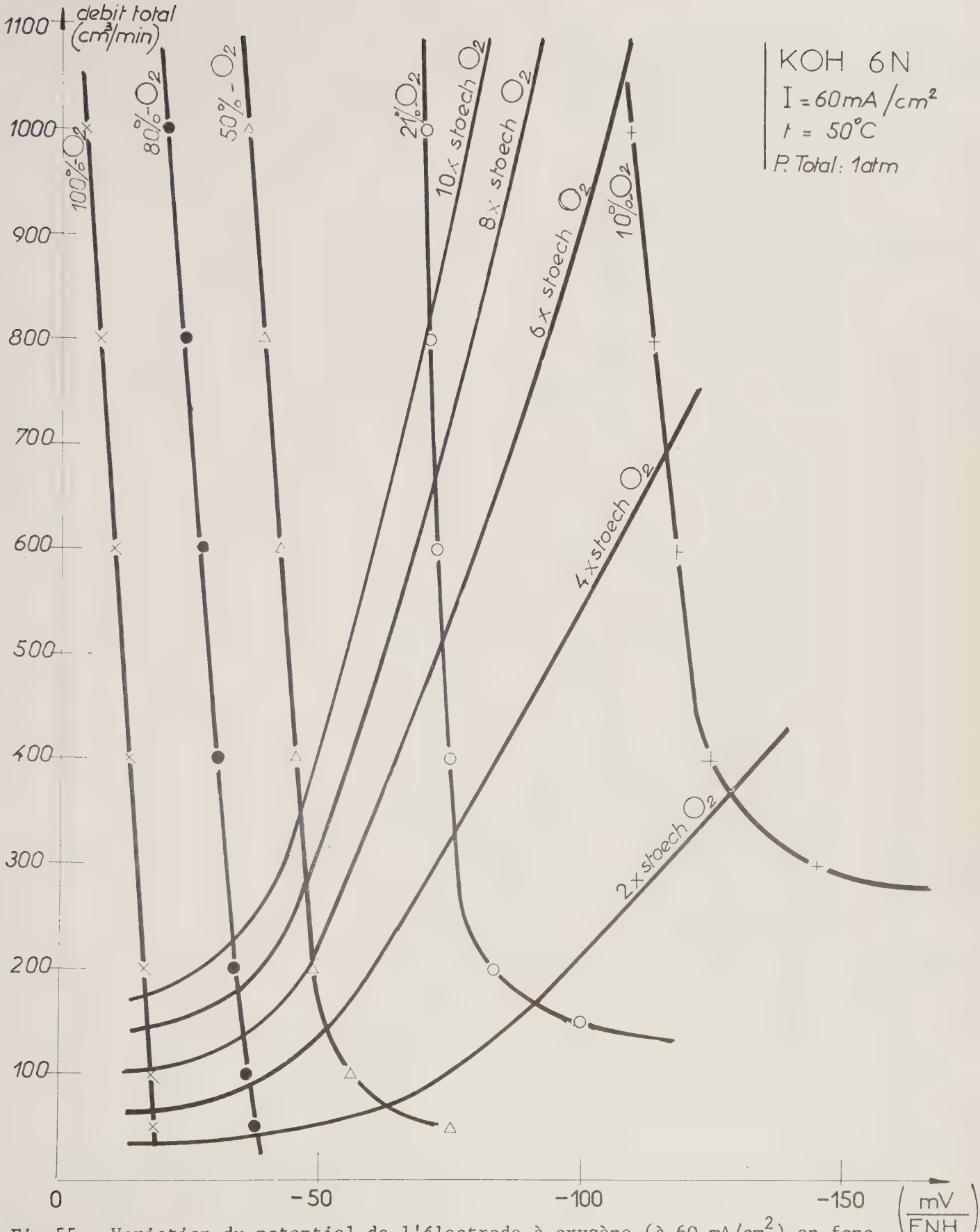


Fig.55 - Variation du potentiel de l'électrode à oxygène (à 60 mA/cm^2) en fonction du débit total en gaz et pour différentes dilutions dans l'azote

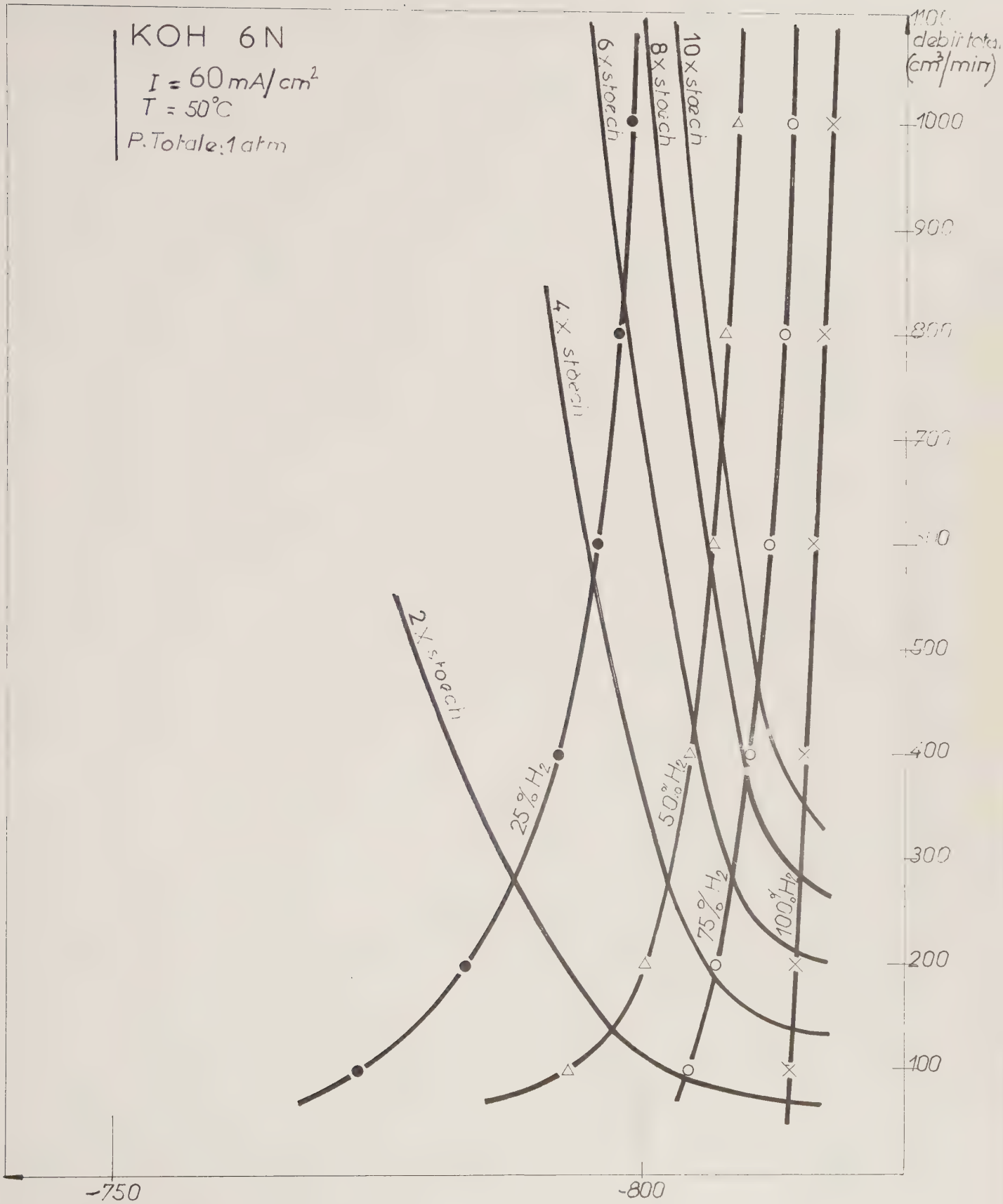


Fig. 55bis - Variation du potentiel de l'électrode à hydrogène (à 60 mA/cm^2) en fonction du débit total en gaz et pour différentes dilutions dans l'azote

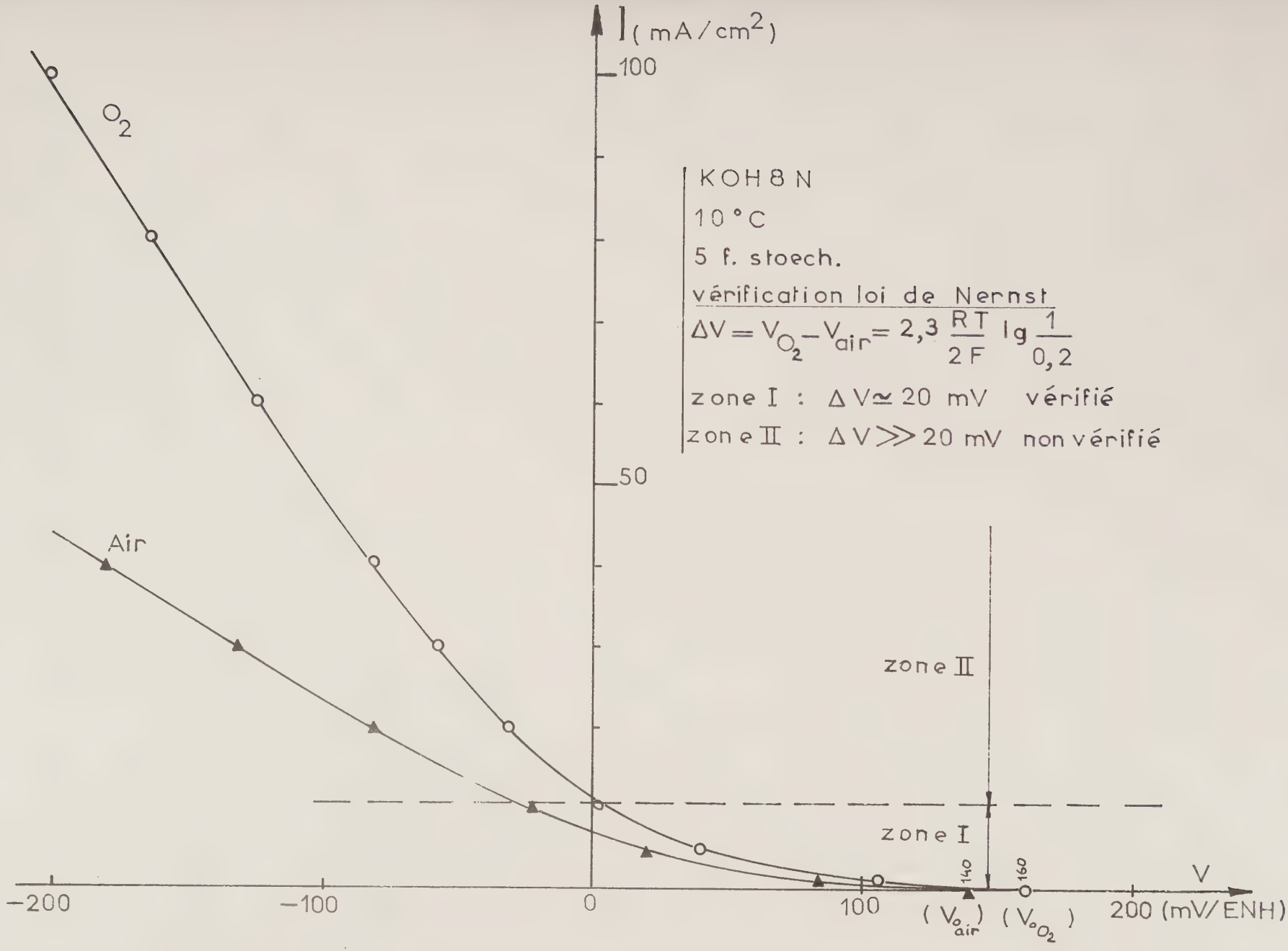


Figure n° 56 - Courbes intensité-potentiel de l'électrode à oxygène et vérification de la loi de NERNST (alimentation en air ou oxygène)

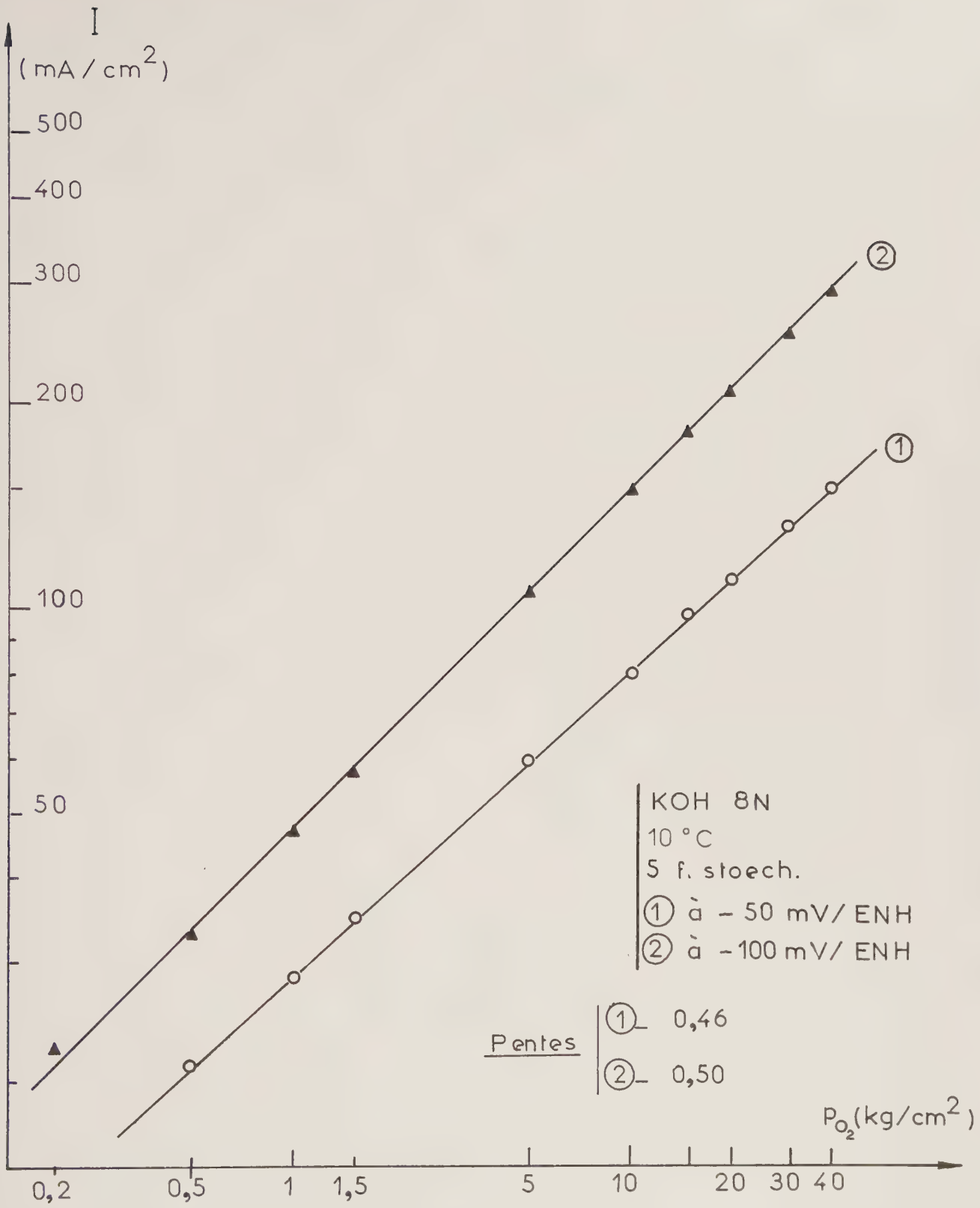


Figure n° 56 bis - Effet de la pression d'oxygène sur la densité de courant à potentiel d'électrode constant

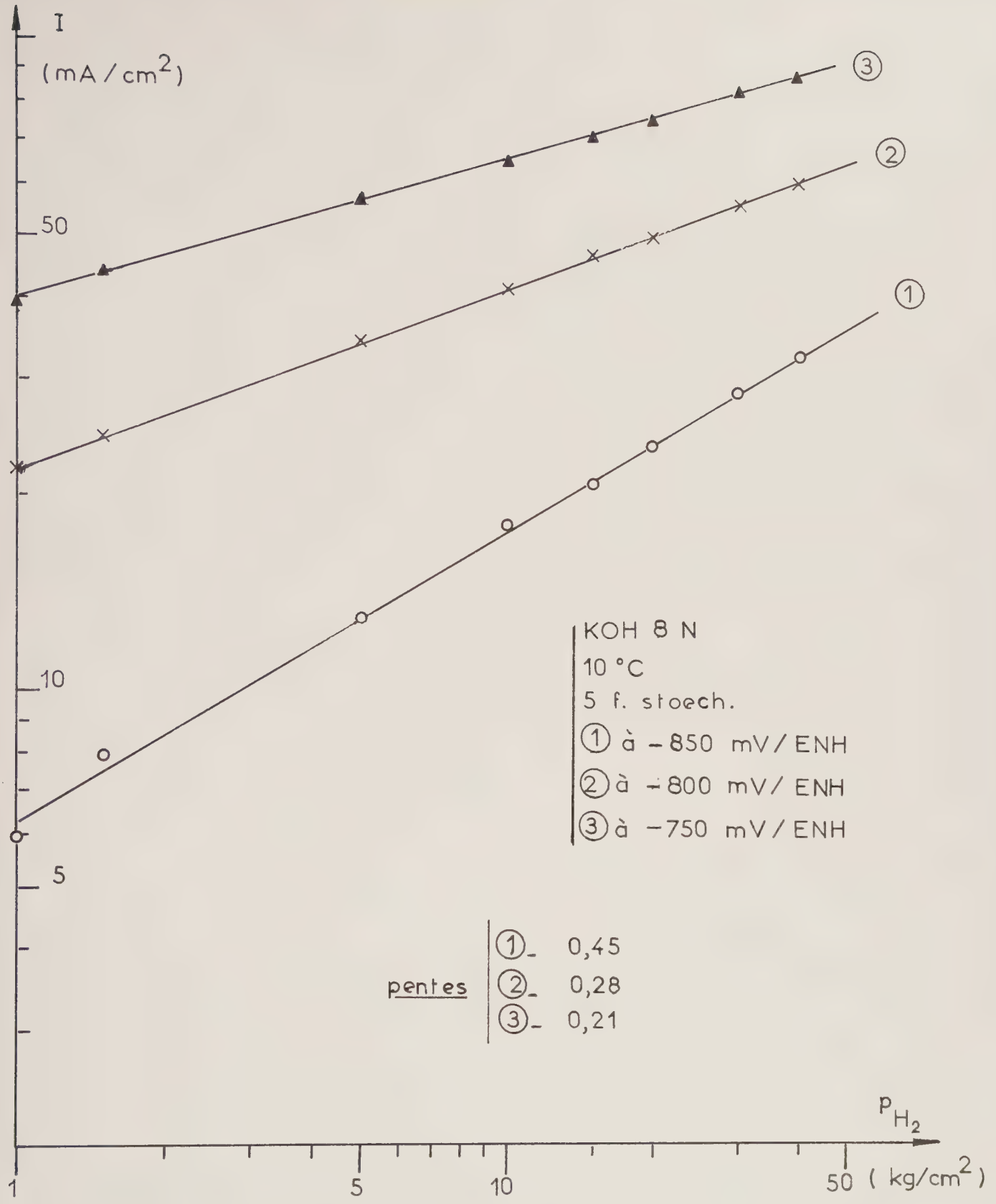


Figure n° 57 - Effet de la pression d'hydrogène sur la densité de courant à potentiel d'électrode constante

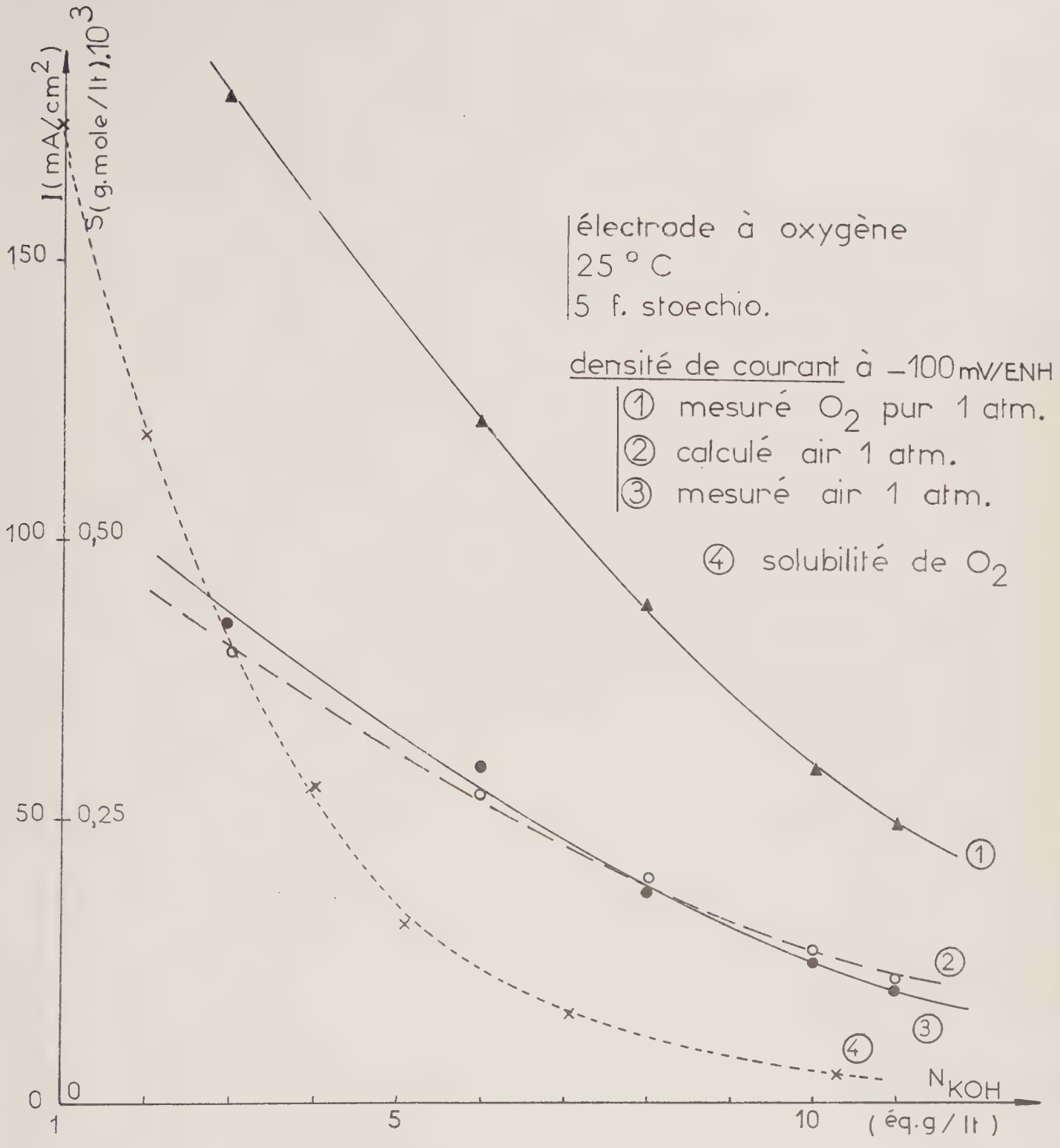


Figure n° 58 - Variation de la densité de courant de l'électrode à oxygène (à - 100 mV/ENH) pour différentes concentrations de KOH

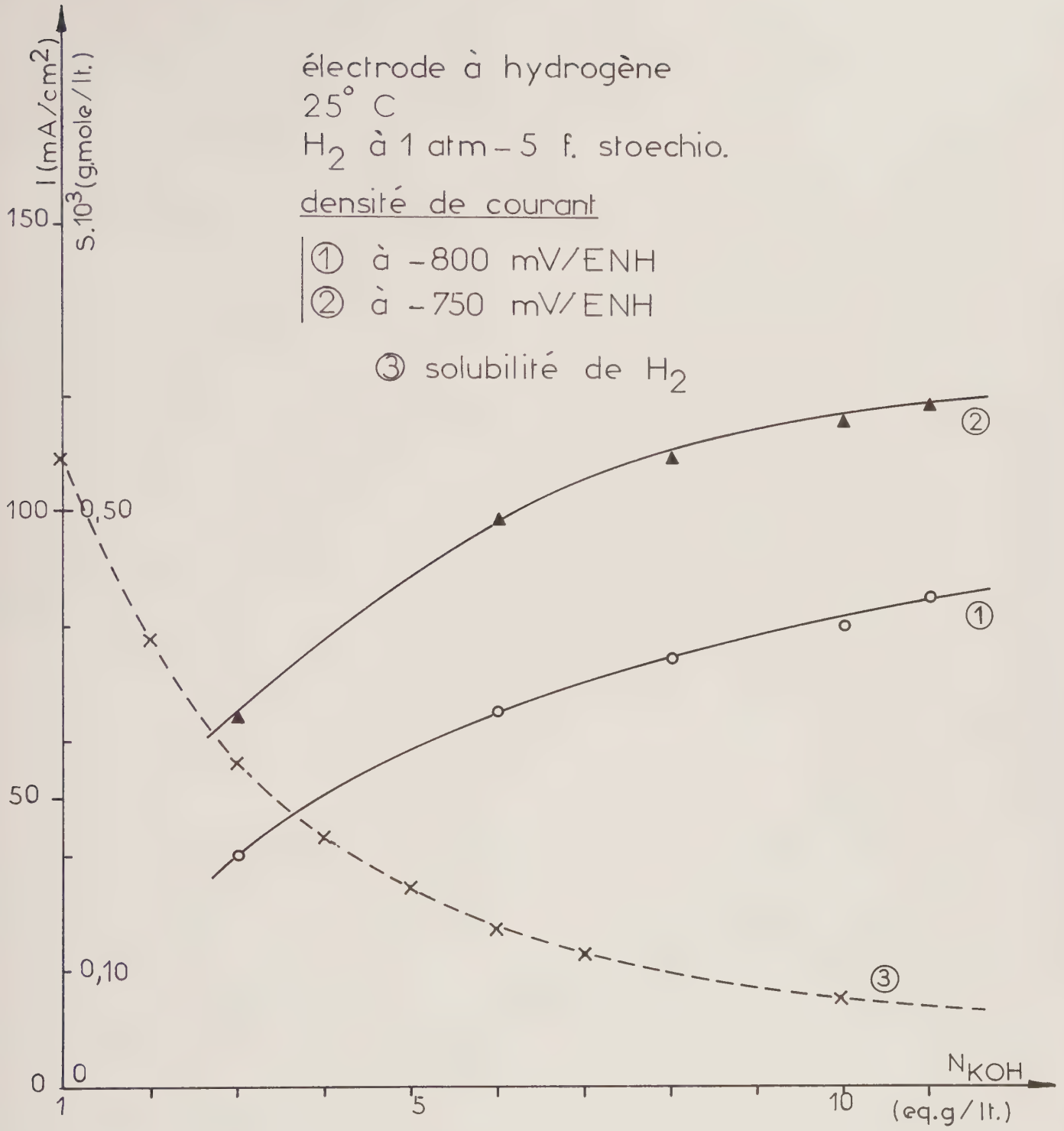


Figure n° 59 - Variation de la densité de courant de l'électrode à hydrogène (à - 800 mV/ENH et - 750 mV/ENH) pour différentes concentrations de KOH

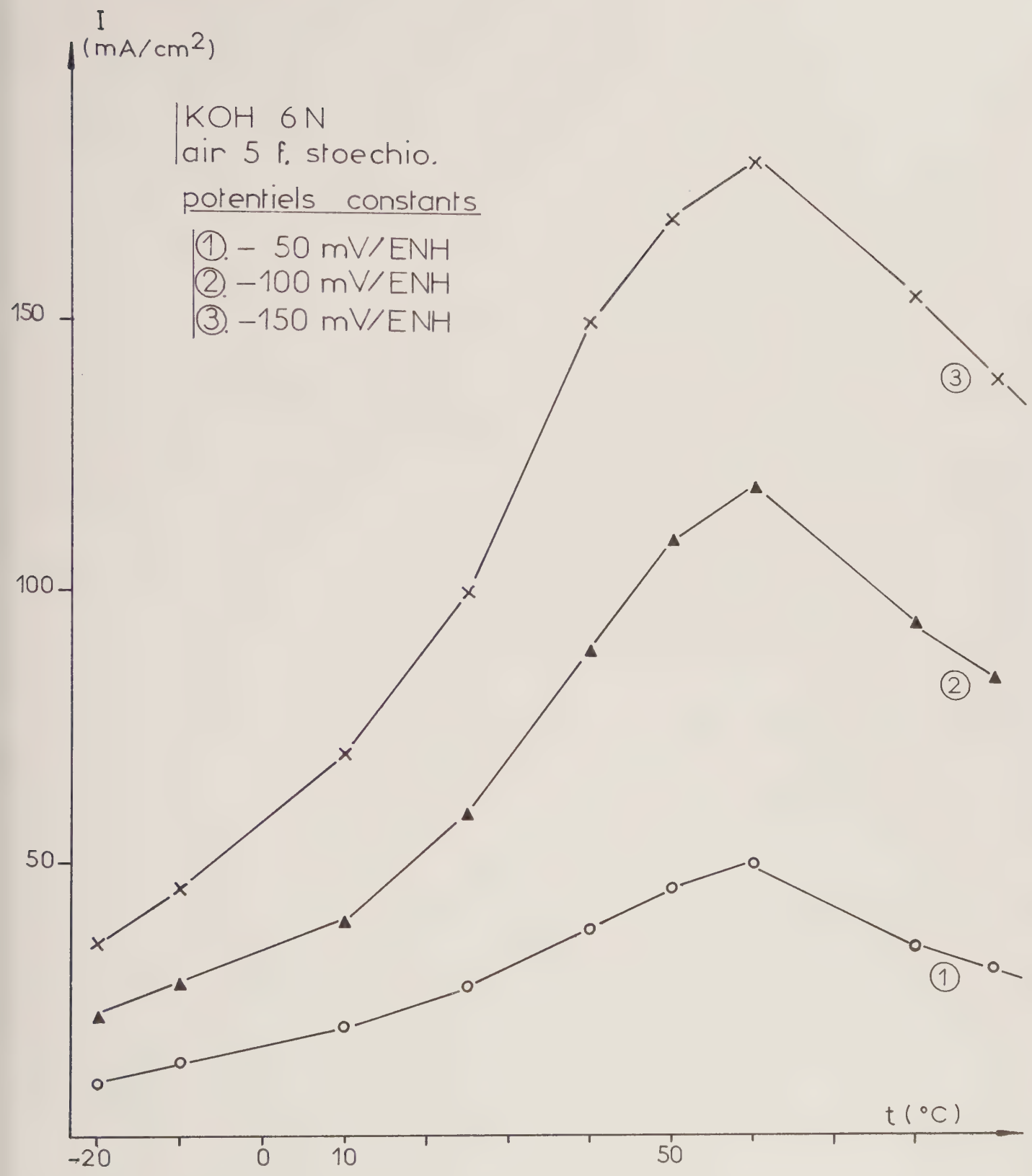


Figure n° 60 - Variation de la densité de courant de l'électrode à air en fonction de la température de KOH

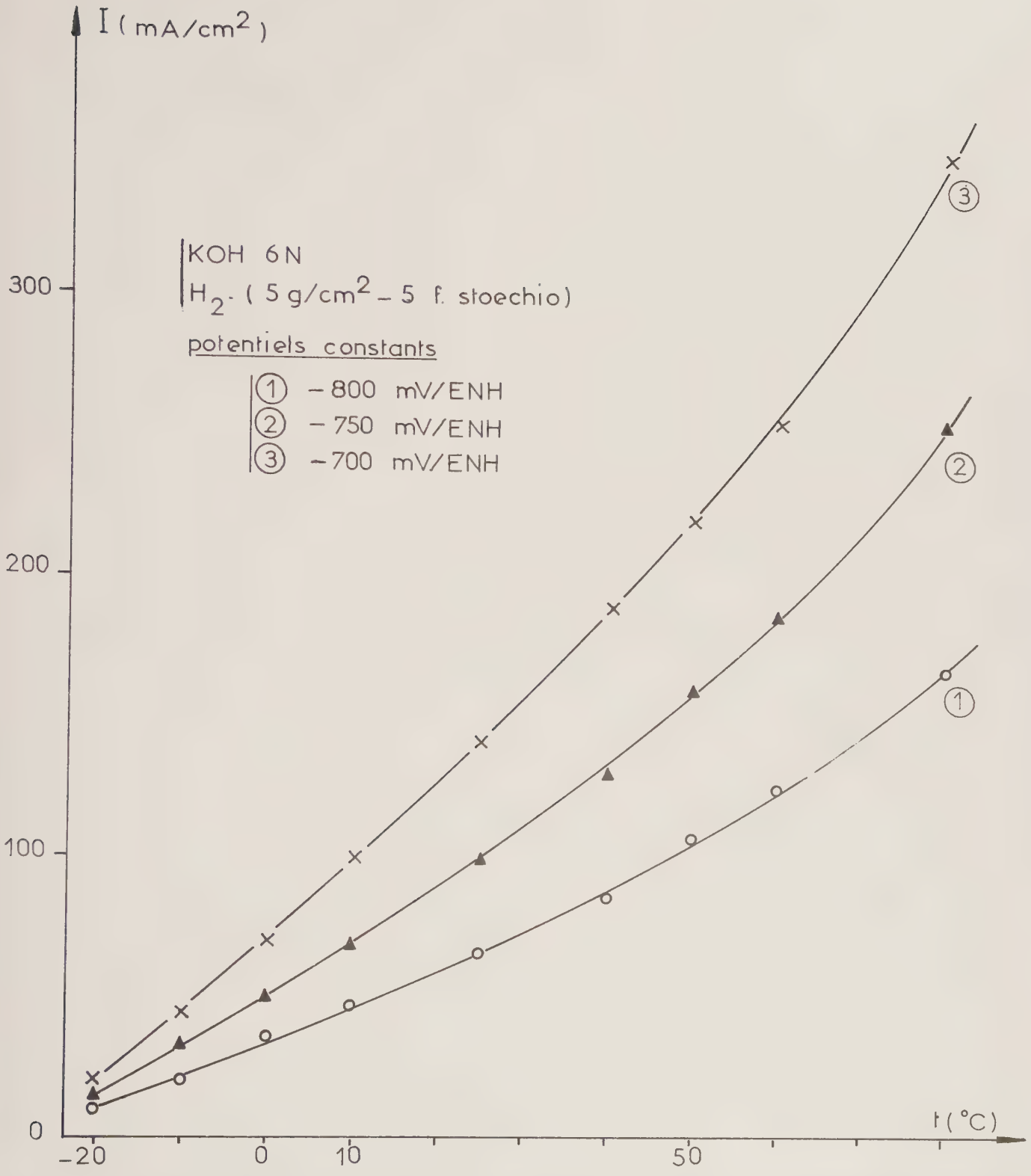


Figure n° 61 - Variation de la densité de courant de l'électrode à hydrogène en fonction de la température de KOH

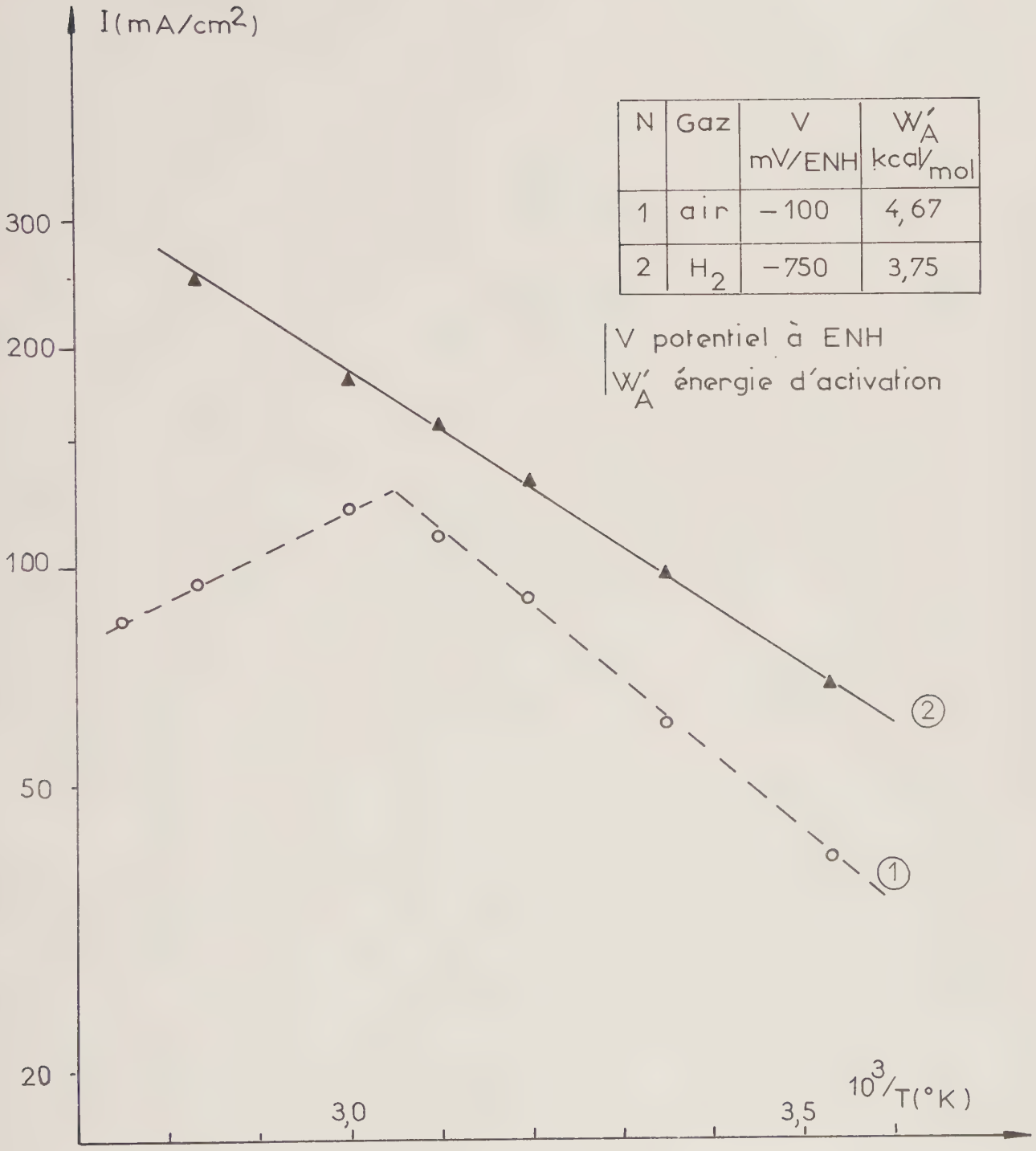


Figure n° 62 - Détermination de l'énergie d'activation des électrodes à air et à hydrogène en KOH 6 N

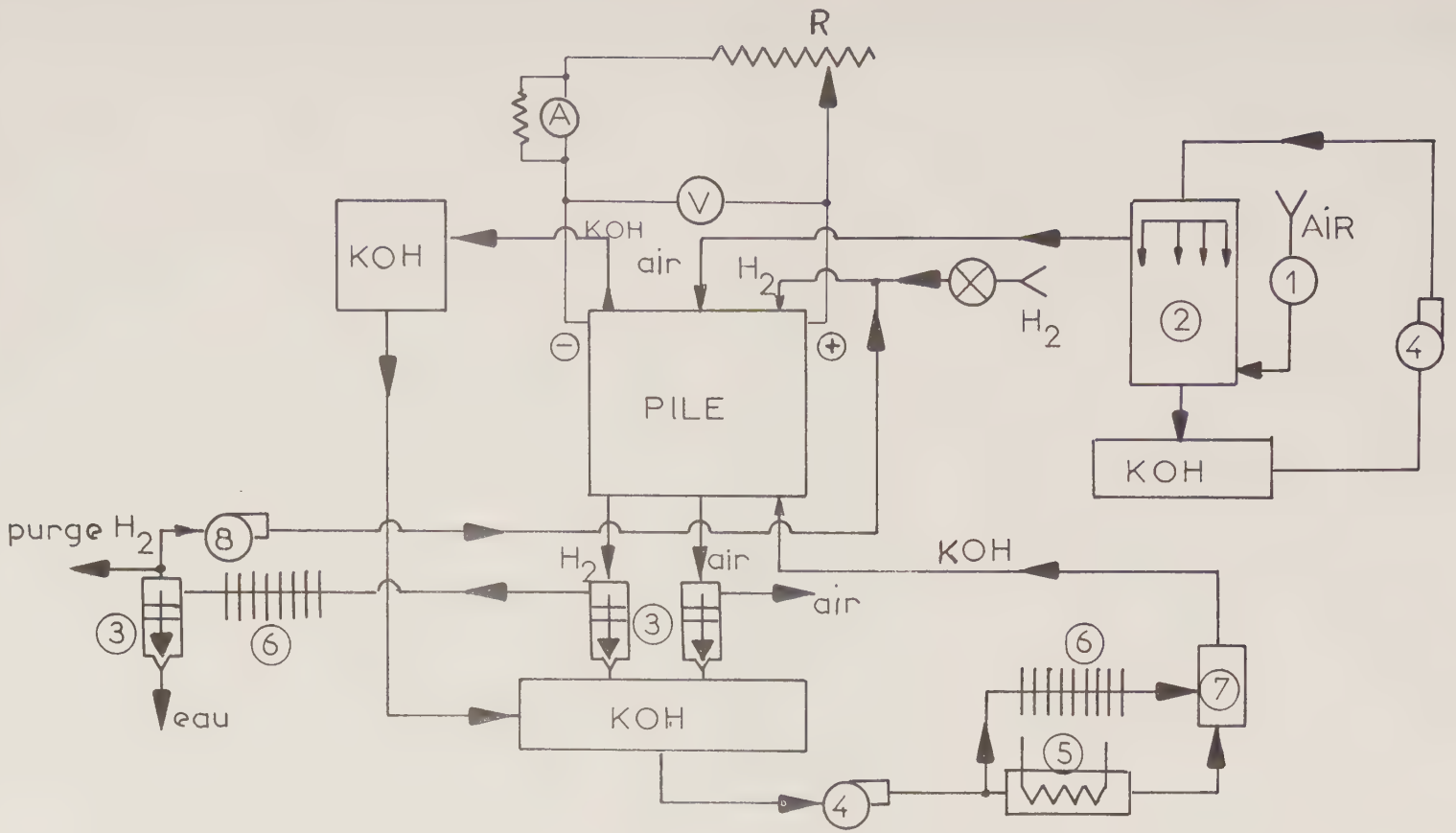


Figure n° 63 - Schéma des circuits de circulation des fluides

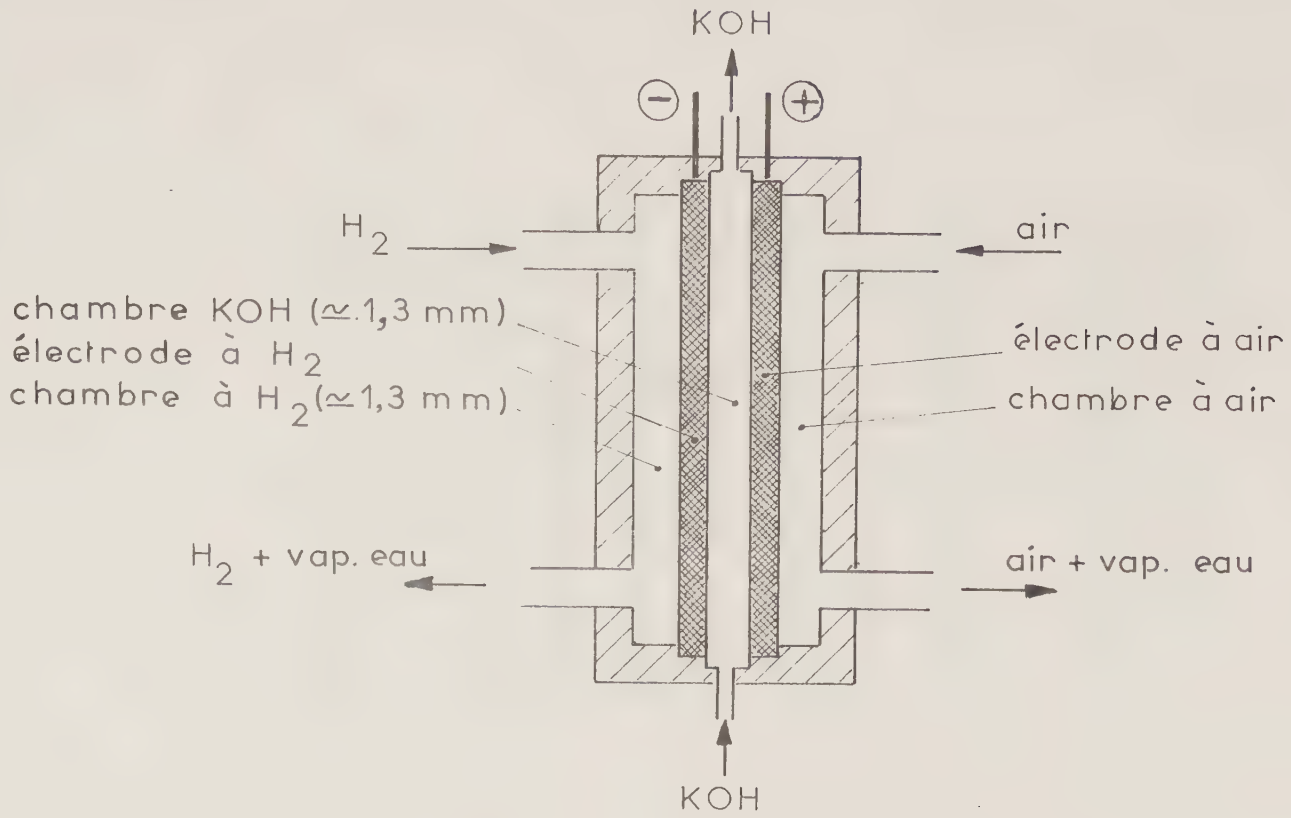


Figure n° 64 - Schéma d'un élément unitaire

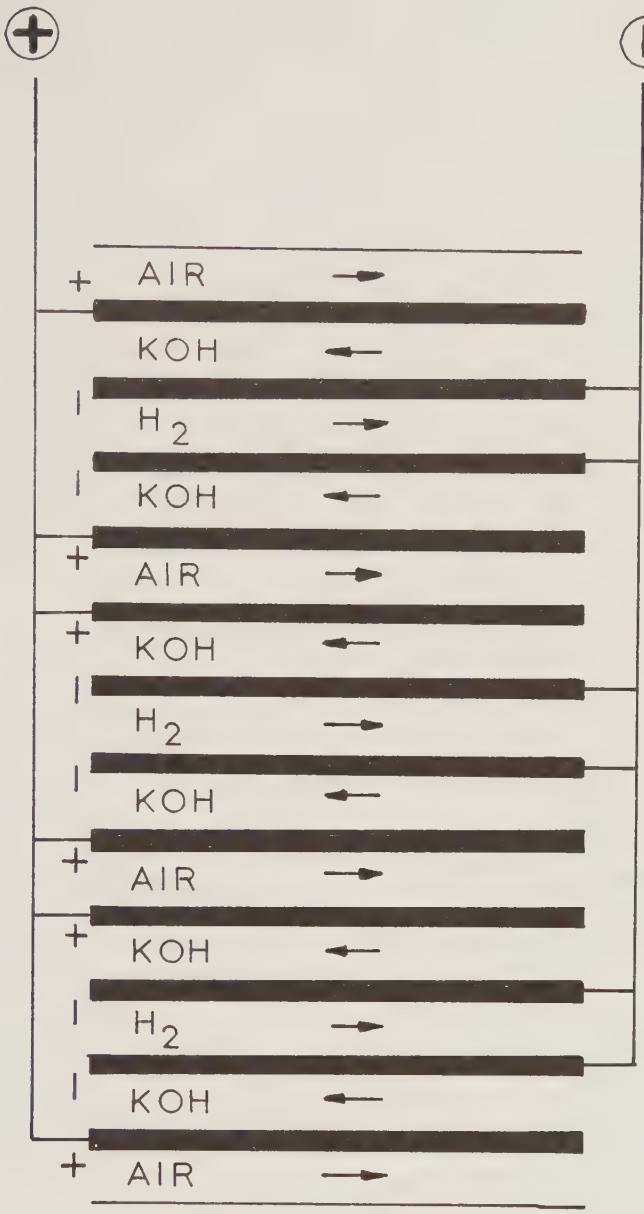


Figure n° 65 - Schéma d'association de six éléments en parallèle

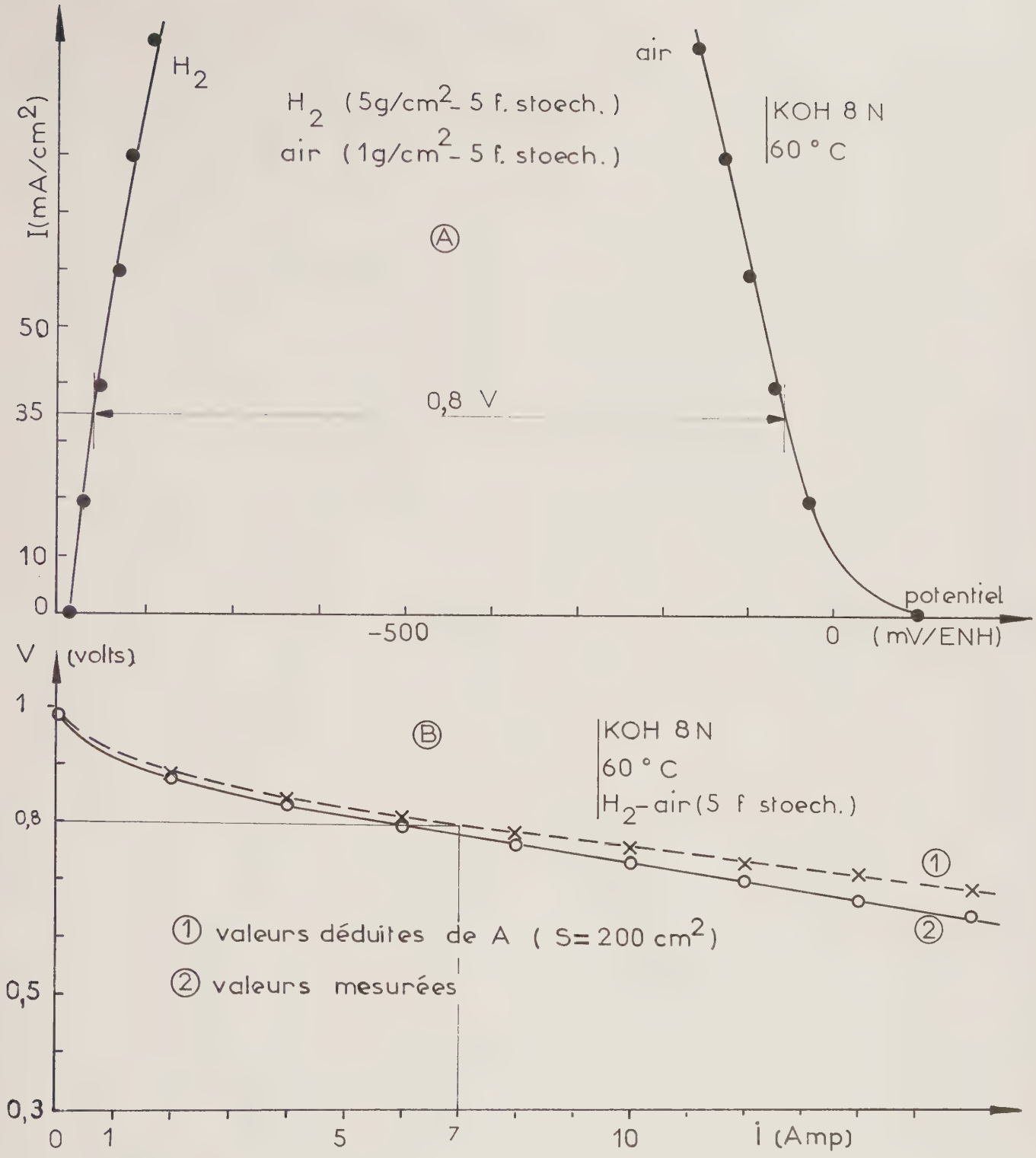


Figure n° 66 - Courbe courant f.e.m. d'un élément unitaire
A valeurs (I - V) des électrodes mesurées en demi-pile
B valeurs mesurées en élément

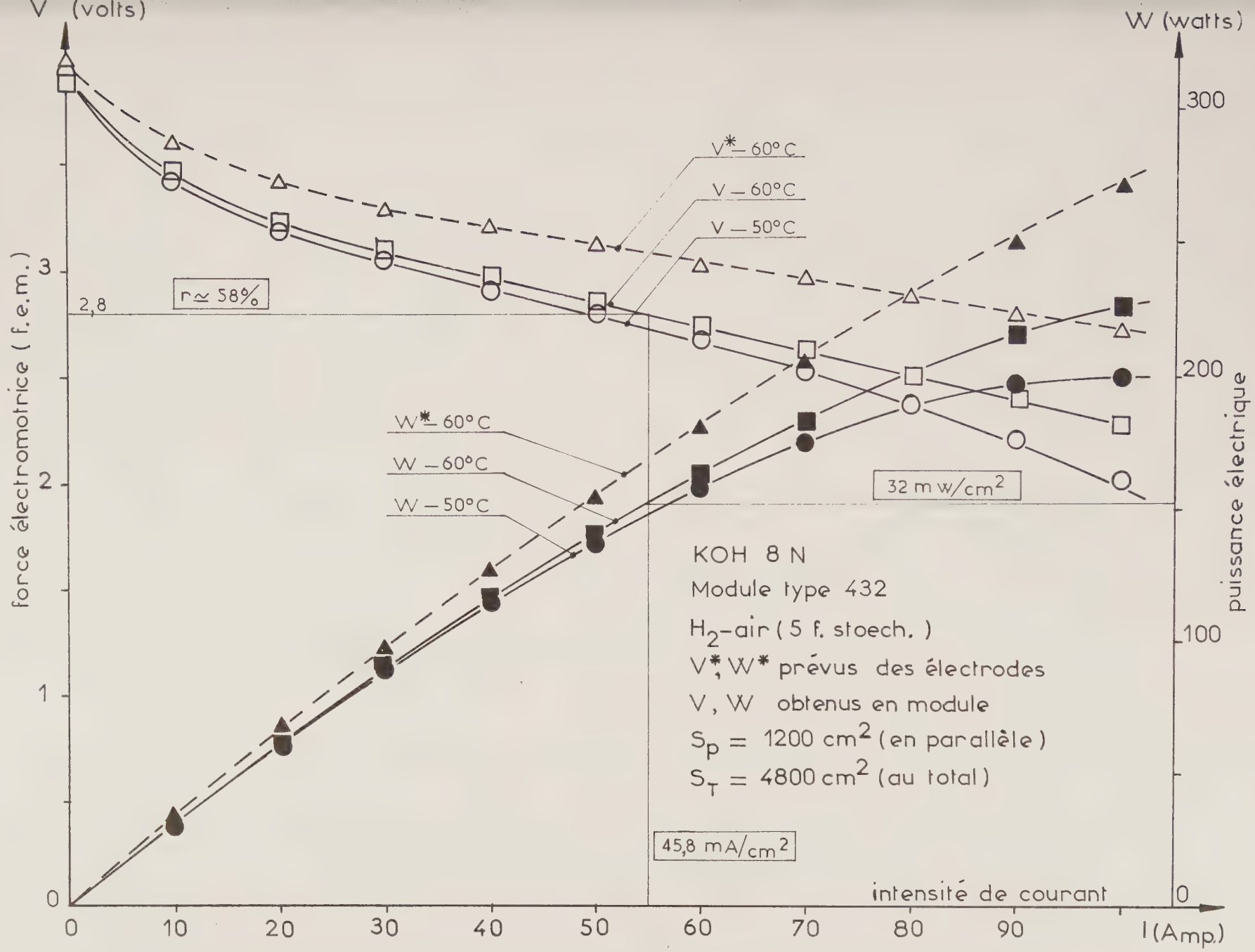


Figure n° 67 - Courbes de f.e.m. et de puissance électrique d'un module de pile, type 432, à différentes températures

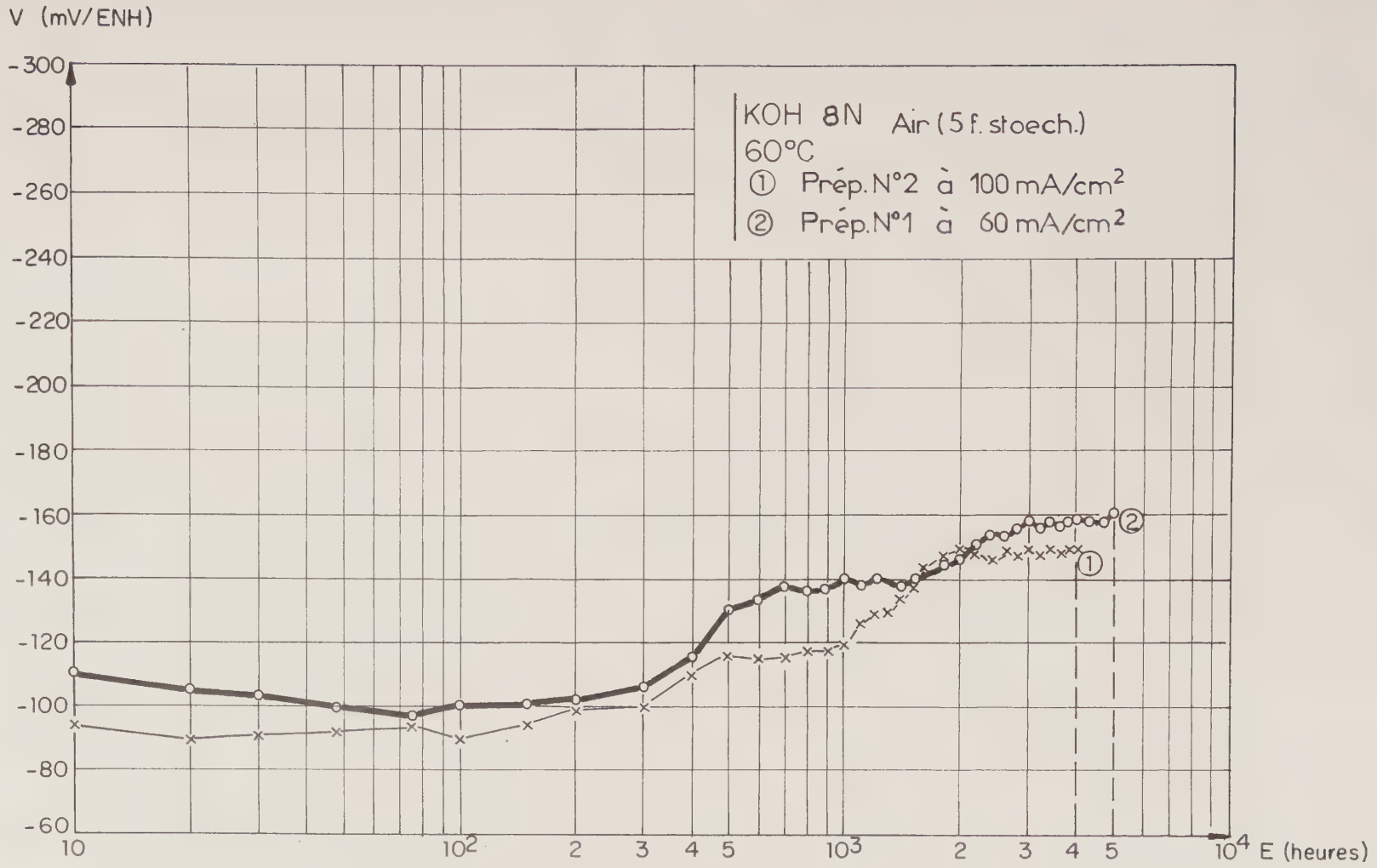


Figure n°68 - Essais d'endurance intensiostatiques de l'électrode prép. N°1 à 60 mA/cm^2 et celui de prép. N°2 à 100 mA/cm^2

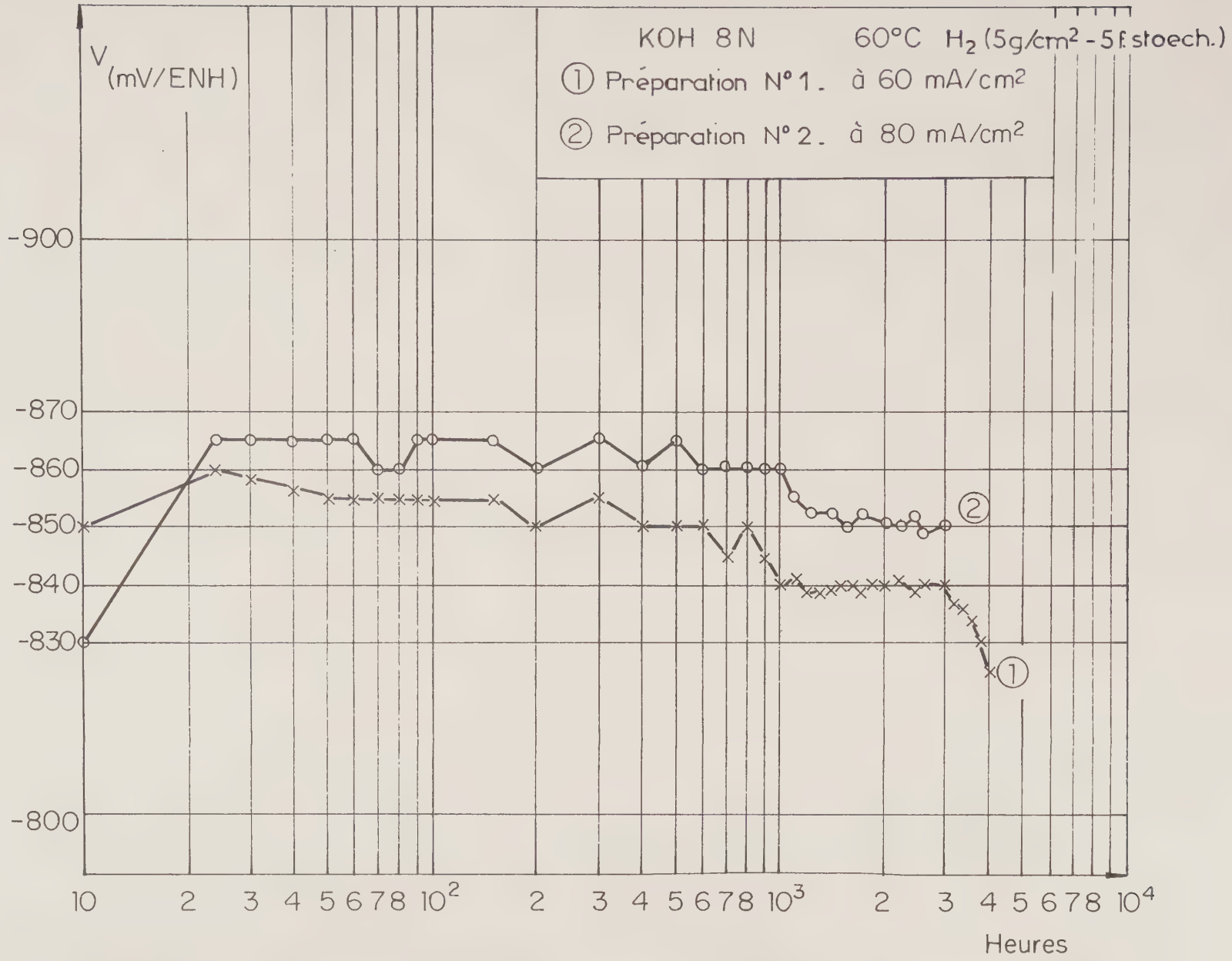


Fig.69 - Essais d'endurance intentiostatiques comparés de l'électrode préparation N°1 à 60 mA/cm² et de celui de préparation N° 2 à 80 mA/cm²

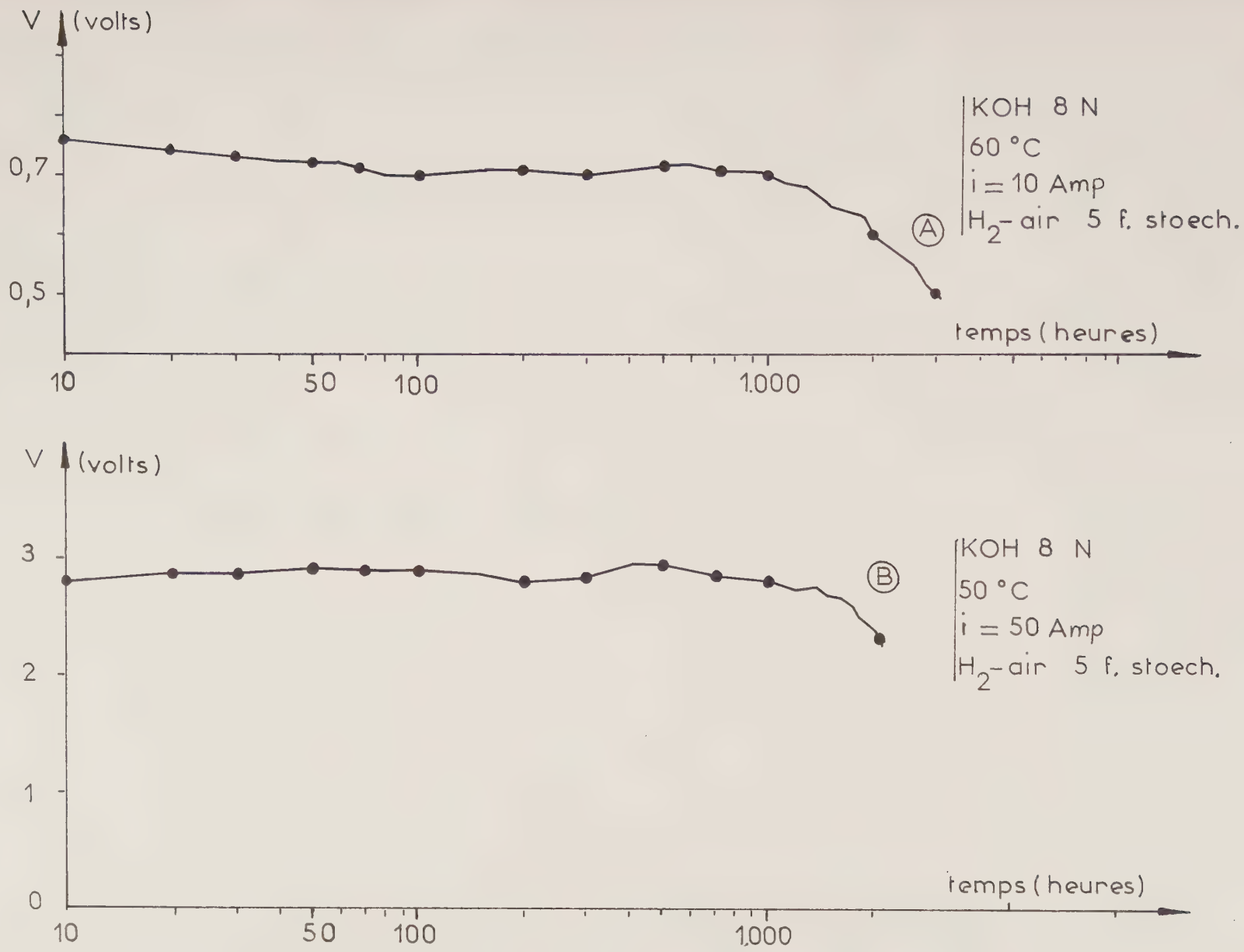


Figure n° 70 - Essais d'endurance des piles H_2 - Air .

Ⓐ_ élement unitaire
Ⓑ_ module de pile type 432

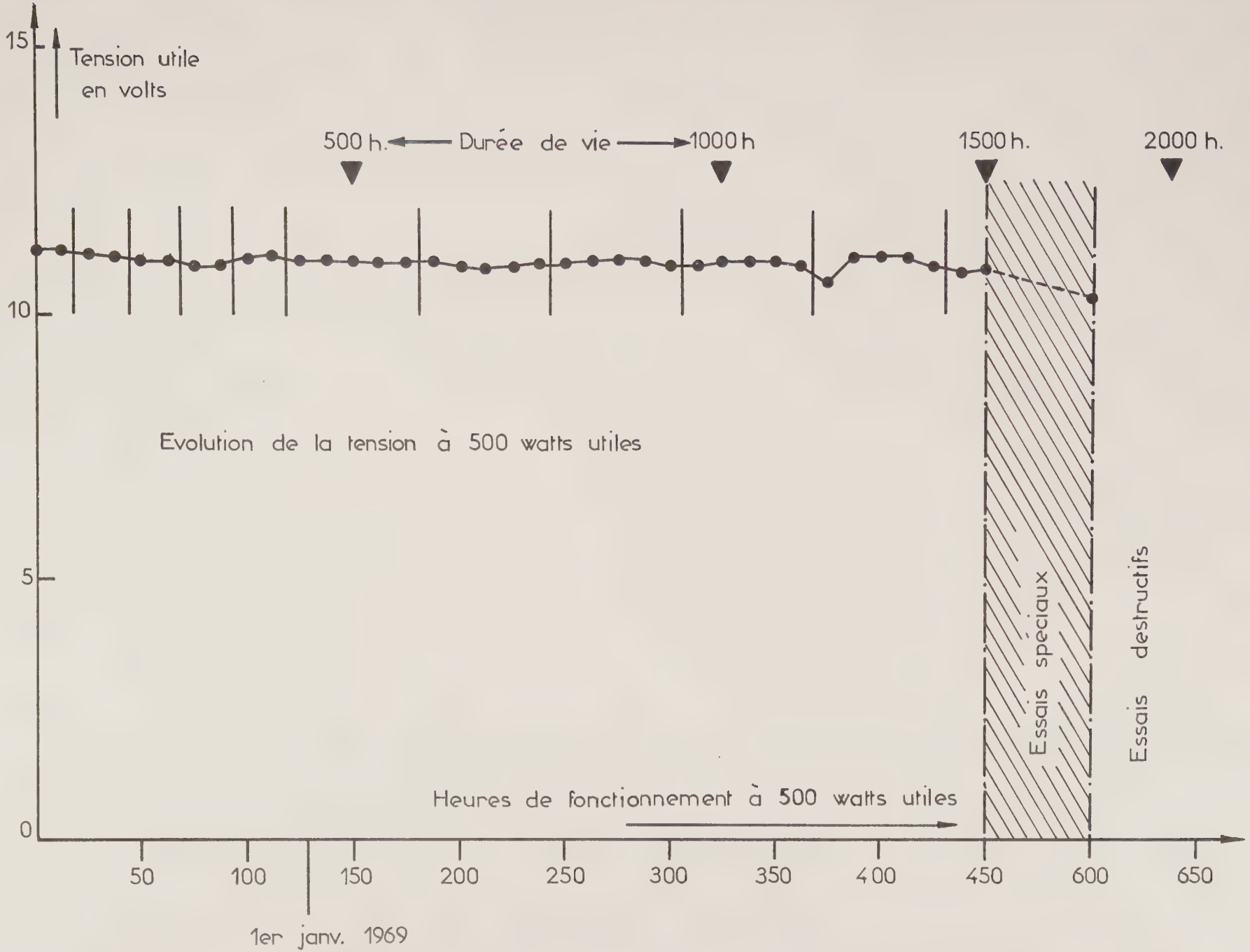


Figure n° 71- Déroulement des essais d'endurance au L.C.I.E.

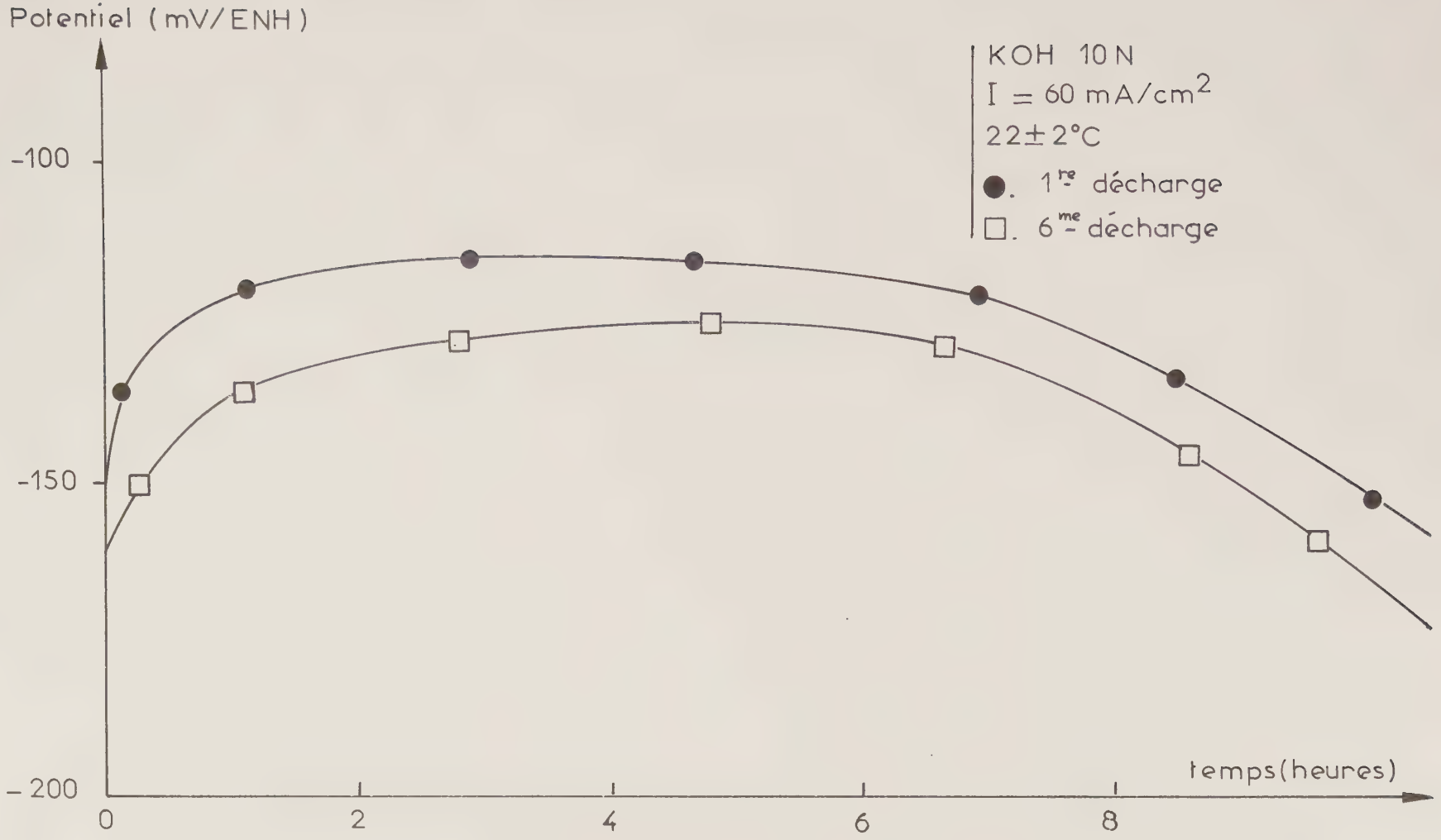


Figure n° 72 - Cathode à air alimentée par diffusion naturelle

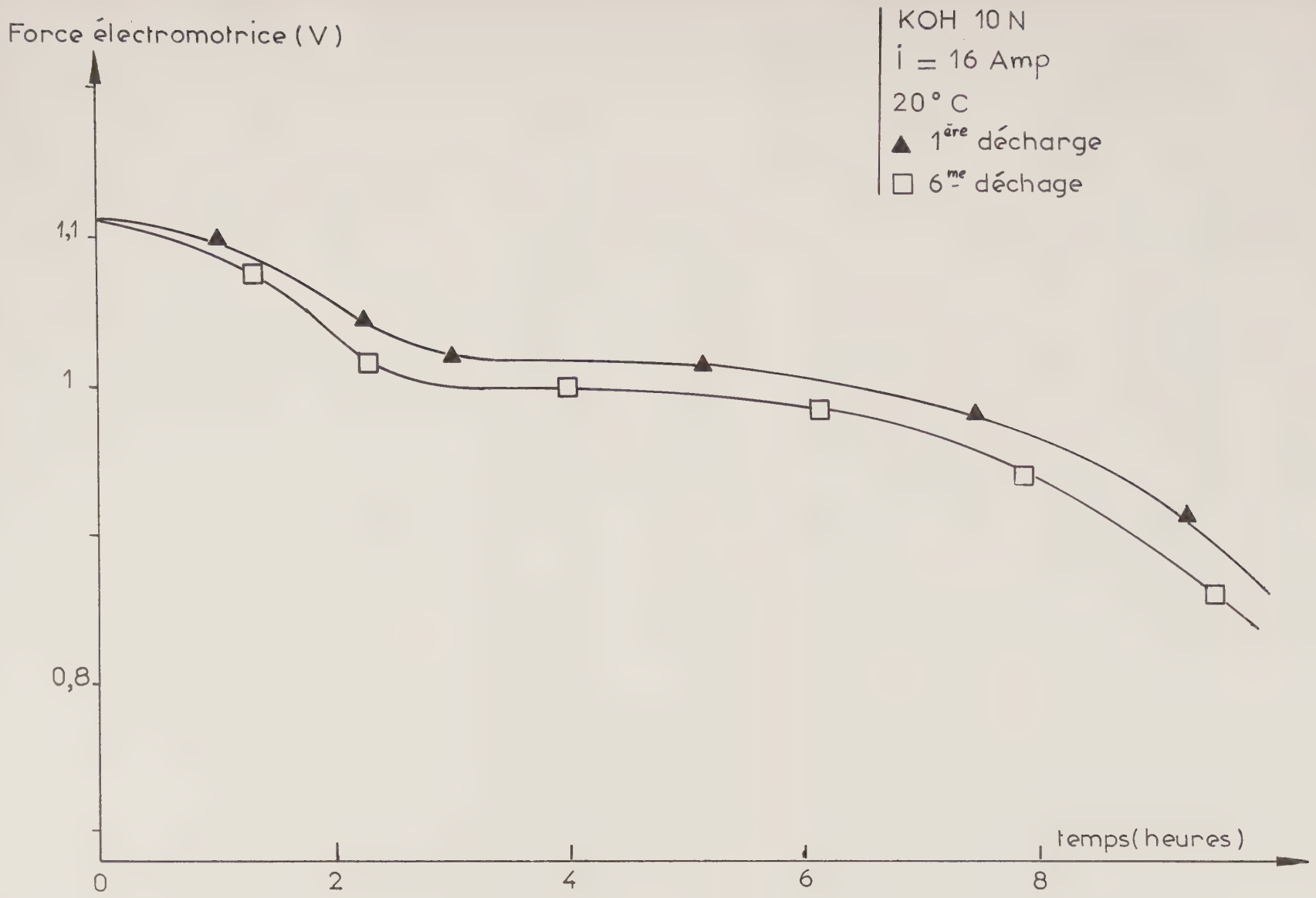


Figure n° 73 - Variation de la f.e.m. au cours des six décharges consécutives d'un élément unitaire zinc-air à diffusion naturelle

CONCLUSION GENERALE

Nous avons consacré le présent travail à l'étude et à la mise au point d'électrodes à gaz destinées à l'équipement de batteries de piles hydrogène-air à électrolyte alcalin. Des travaux importants et nombreux ont déjà été consacrés à ce problème, et, si les performances électrochimiques obtenues par divers auteurs paraissent satisfaisantes, la stabilité en fonctionnement des électrodes, ainsi que leur reproductibilité et leur facilité de fabrication laissent encore beaucoup à désirer. De façon à essayer de gagner sur ces points, nous avons pensé qu'il était important de chercher à maîtriser les paramètres structuraux des électrodes à gaz et c'est cette idée qui a constitué le thème essentiel de nos études.

En fait une bonne électrode à gaz aura nécessairement une structure complexe car les diverses fonctions auxquelles elle doit satisfaire ; conduction du courant électrique, catalyse des réactions électrochimiques, maintien de l'interface gaz-électrolyte, sont difficilement compatibles avec une structure unique. De façon à essayer de maîtriser la conception d'un tel ensemble, nous avons pensé que chacune de ces fonctions pouvait être localisée dans une structure poreuse distincte. Nous sommes ainsi parvenus à un type d'électrode mince constituée de trois structures poreuses accolées. En passant de l'électrolyte vers la chambre à gaz, ces structures poreuses sont les suivantes :

- une structure conductrice, à base de nickel fritté ;
- une structure catalytique, à base de charbon imprégné d'un catalyseur adéquat ;
- une structure hydrofuge, à base de polytétrafluoroéthylène ou téflon.

Grâce à cette séparation des fonctions, le travail expérimental pouvait se rationaliser et se décomposer, d'une part en l'étude des techniques de réalisation de chacune des structures, en s'efforçant de prédéterminer les paramètres physiques caractéristiques, d'autre part en une étude plus globale de l'électrode complète, en s'efforçant de relier les paramètres précédents aux caractéristiques électrochimiques.

.../...

En ce qui concerne l'étude de chacune des structures, les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont les suivants :

- grâce à la mise en oeuvre de méthodes appropriées de frittage, s'inspirant des techniques de projection, nous avons réalisé des frittés minces de nickel de porosité déterminée, représentant le meilleur compromis entre la conductibilité électrique et la pénétration par l'électrolyte (ces deux caractéristiques variant en sens inverse). Pour autant que ces frittés soient réalisés avec incorporation d'une toile métallique mince, la solidité mécanique de telles structures est tout à fait satisfaisante;
- par une technique relativement simple de frittage nous avons réalisé des structures minces et solides de téflon ayant une porosité déterminée. La porosité conditionne cette fois deux caractéristiques physiques importantes : la perméabilité aux gaz et la pénétration par l'électrolyte, (ces deux caractéristiques variant là encore en sens inverse);
- la réalisation de la couche intermédiaire (structure catalytique) se révèle plus délicate car les matériaux catalytiques ne peuvent être agglomérés par frittage sans perdre une part importante de leur surface et par conséquent de leur activité. De façon à obtenir par unité de poids de catalyseur la plus grande surface possible, nous avons déposé les métaux actifs (mélange platine-palladium pour l'hydrogène - argent pour l'oxygène) sur des charbons possédant une grande surface. L'agglomération de ces charbons a été réalisée à l'aide d'un liant téflon et une solidité mécanique suffisante lui est assurée par une compression entre les deux couches précédentes. Malgré la difficulté à déterminer les caractéristiques intrinsèques de cette couche catalytique, nous avons pu montrer que la surface (qui conditionne l'activité catalytique) et la porosité (qui conditionne l'accès des gaz et l'accès de l'électrolyte) diminuent toutes deux lorsque la quantité de liant augmente. Un rapport charbon/téflon de 1,5/1 semble constituer un bon compromis entre ces caractéristiques physiques et la solidité mécanique de l'électrode complète.

Différents types d'électrodes complètes correspondant à des variantes sur les paramètres structuraux qui viennent d'être définis ont ensuite été examinés du point de vue des caractéristiques électrochimiques. Cette étude s'est essentiellement fondée sur la détermination en demi-pile des courbes intensité-potentiel sur petites (3 cm2) et surtout grandes (200 cm2) électrodes et ceci dans différentes conditions opératoires (variation de la température, de la concentration de l'électrolyte, de la pression partielle des gaz). Les déterminations de courbes intensité-potentiel ont été complétées et confirmées par des études d'endurance d'une très grande importance pratique ainsi que par la détermination de caractéristiques électrochimiques partielles : chute ohmique dans les électrodes en fonctionnement par exemple. Les principaux résultats de l'analyse des performances électrochimiques en fonction des paramètres structuraux sont les suivants :

... / ...

- l'influence de la porosité de la structure support (qui peut être reliée aux chutes ohmiques à l'intérieur de l'électrode) est faible pour des électrodes de petite surface mais devient plus importante pour des électrodes de grandes dimensions. L'optimum de porosité se situe aux environs de 40 %, pour les dimensions considérées (200 cm2) et le mode de collecte de courant adopté.

- la couche hydrofuge est un facteur très important pour accroître la tenue en endurance des électrodes. Si des électrodes sans couche hydrofuge ont de bonnes performances électrochimiques instantanées, à intensité donnée le potentiel varie en fonction du temps, alors qu'il se maintient constant pour des électrodes complètes. L'influence de la perméabilité de différentes structures hydrofuges sur la densité de courant à potentiel donné est également importante, surtout dans le cas des électrodes à air, et elle peut être reliée aux vitesses de diffusion du gaz réactif. L'optimum de perméabilité correspond aux diamètres de pores de 10 μ pour des électrodes alimentées en air, à la pression atmosphérique et pour un débit correspondant à cinq fois le débit stoéchiométrique;

- la composition et la nature de la couche catalytique ont une influence capitale sur les caractéristiques électrochimiques. En ce qui concerne la composition (rapport charbon/téflon) nous avons pu retrouver le chiffre de 1,5/1 comme représentant le compromis performances électrochimiques-solidité mécanique, ce qui confirme que les performances électrochimiques sont directement reliées aux paramètres physiques précédemment évoqués : surface et porosité de la couche. Nous n'avons pour notre part, que peu étudié la nature des catalyseurs en nous limitant à préciser le compromis entre les performances et le prix du métal utilisé pour chacune des électrodes. Ce compromis se situe à 1,5 mg/cm2 d'argent pour l'électrode à air et à 1 mg/cm2 de platine-palladium pour l'électrode à hydrogène. Des études en cours ont montré qu'il était possible de substituer au platine-palladium du nickel de Raney, ce qui permettrait un gain important à la fois sur le prix et sur la disponibilité du catalyseur utilisé pour l'électrode à hydrogène. Toutefois, les électrodes réalisées avec ce nouveau catalyseur sont encore en cours de mise au point et des études d'optimisation sur les conditions d'agglomération sont actuellement poursuivies.

Des électrodes ainsi définies et optimisées sur la base des caractéristiques électrochimiques sont dès à présent fabriquées à l'échelle pilote (plus de 15.000 unités de 200 cm2) grâce à la collaboration établie entre l'Institut Français du Pétrole et le Groupe Industriel Ugine Cipel-Le Carbone Lorraine. Les études de reproductibilité sur diverses électrodes ont donné des résultats tout à fait satisfaisants.

.../...

Ces électrodes ont servi à la réalisation de batteries de piles de puissances diverses (jusqu'à 1 KW) et les essais d'endurance effectués sous contrôle de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique ont démontré la faisabilité des batteries de piles hydrogène-air ainsi réalisées.

-----oooOooo-----

B I B L I O G R A P H I E

1 - LES PILES A COMBUSTIBLES -
Edition Technip 1965 (France)

2 - H. BINDER - A. KOLING - G. SANSTEDE -
Electrochemical Soc. - Meeting Washington - Octobre 1964

3 - M. PRIGENT -
Thèse - Revue Institut Français du Pétrole 1964 - 19, 6, p. 1 - 54

4 - O. BLOCH - Y. BREELLE - P. DEGOBERT -
Revue Française de l'Energie 1965 - n° 175 - P. 85

5 - M. ANDREW - R. GLAZEBROOK -
An Introduction to Fuel Cells - Ed. by Williams Keith Elsevier Publ. Company - 1966 - Chapter 6

6 - R. VIC - C. VIESCOU -
Troisième Journée Internationale d'Etudes des Piles à Combustibles - Bruxelles - Juin 1969

7 - O. BLOCH - M. PRIGENT - C. DEZAEL -
Troisième Journée Internationale d'Etudes des Piles à Combustibles - Bruxelles - Juin 1969

8 - F. BACON - J. FORREST -
Sth World Power Conference - Vienna - 1956 - Paper n° 113

9 - G. FEUILLADE - R. COFFRE - B. MICHEL -
Les piles à combustibles-Editions Technip - 1965 - Chap. II, p.217

10 - V. BAGOTZKY
5th international Symposium Power Sources - Brighton - Sept. 1966

11 - E. YEAGER - A. KOZAWA -
Sixth AGARD combustion and propulsion colloquium - Cannes - 1964

12 - M. DAVIES - M. CLARK - E. YEAGER - F. HOVORKA -
The O_2 electrode - J. Electrochemical Soc - 1959 - 106, 56

.../...

13 - W. VIELSTICH
Z. Physik Chem. - Frankfurt - 1958 - 15, 409

14 - J. JACQ - O. BLOCH
Electrochimica Acta - 1964 - 9, 551

15 - J. JUNGERS et col.
Cinétique chimique appliquée - Editions Technip - 1958 - Chap. VII - p.392

16 - M. CLARK - W. DARLAND - K. KORDESCH
Electroch. Techn. - 1965 - Vol. 3 n° 5 - 6 - page 166

17 - L. NIEDRACH - H. ALFORD
J. Electrochem. Soc. - 1965 - 112, 117

18 - G. BRONOEL
Entropie - 1967 - 14, 20

19 - P. HAMARD - D. LUCESOLI
Brevet P.V. n° 179.117 - Novembre 1968

20 - D. LUCESOLI - P. DEGOBERT - P. HAMARD
Brevet n° d'enregistrement National 69 03 108

21 - P. DEGOBERT - P. HAMARD - D. LUCESOLI
Brevet n° d'enregistrement National 69 10 362

22 - UNION CARBIDE CORP.
Contrat U.R.S. 211 - Septembre 1964 - U.S.A.

23 - P. VERGNON
Thèse de Docteur ès-sciences - Faculté des Sciences - Université de Lyon 1966

24 - J. FRENKEL
J. of Physics, 9, 385, (1945)

25 - H. O'BRIAN - G. PARRAVANO
Powder metallurgy Ed. W. Leszynski. Interscience N.Y. 1961, p.191

26 - P. CLARK, J. WHITE
Trans. Brit. Cer. Soc. 49, 305 (1950)

27 - G. KUCZYNSKI
Trans. A.I.M.E. , 185, 169 (1949)

28 - W. KINGERY - M. BERG
J. Appl. Phys. 26, 1205 (1955)

29 - R. COBLE
J. Amer. Cer. Soc. 41, 55 (1958)

... / ...

30 - F. NABARRO
Solids Symposium, Bristol 1947, Phys. Soc. London 1948 p. 75

31 - C. HERRING
J. Applied Physics, 21, 437 (1950)

32 - J. BURKE
J. Amer. Cer. Soc., 40, 80 (1957)

33 - C. HERRING
J. Appl. Phys. 21, 301, (1950)

34 - J. BURKE - D. TURNBULL
Progress in Metal Physics. Ed. B. Chamers, Pergamon Press, 1952 , vol. 3 p. 220

35 - R. COBLE
Kinetics of Higt Temperature Processes
Ed. W.D. Kingery M.I.T. Press p. 147 - 1959

36 - F. RHINES - C. BIRCHENAL - L. HUGUES
Trans. A.I.M.E. , 188, 378 (1950)

37 - R. VINES et Col.
J. Amer. Cer. Soc. 41, 304, (1958)

38 - W. WEYL
Ceramic Age, 60, 28, (1952)

39 - C. GOETZEL
Metals and Alloys, 12, 30 (1940)

40 - R. KIEFFER - D. HOTOP
Metallurgie des Poudres - Ed. Dunod - Paris 1947

41 - D. WORN - R. PERKS
Powder Metallurgy p. 45-71, 3, (1959)

42 - V. TRACEY
Powder Metallurgy p. 241-255, 8, (1965)

43 - R. PROVOST - D. LUCESOLI
Projet de brevet I.F.P. - Octobre 1966

44 - V. TRACEY - R. PERKS
Powder Metallurgy, p. 54, 9, (1963)

45 - D. LUCESOLI
Rapport I.F.P. Octobre 1970 - Revue de l'Institut Français du Pétrole (à paraître)

46 - R. PROVOST - P. HAMARD - D. LUCESOLI
Rapport I.F.P. - Aout 1966

... / ...

47 - R. MEYER - P. POTET - J. PILLOT
Génie Chimique, p. 317-332, 96 (1966)

48 - P. SCHAEGIS - L. RAICHLEN
Génie Chimique p. 89-110, 94, (1965)

49 - E.W. WASABURN
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 1921, 7, 115-116

50 - L. DRAKE - H. RITTER
Ind. Eng. Chem. Anal. 1945, 17, 782 - 787

51 - P. WALKER - F. RUSINKO - E. RAOTS
J. Phys. Chem. 1955, 59, 245

52 - P.C. CARMAN
L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux
Chap. II - p. 46 - Presses Univ. de France 1961

53 - H. ROOTARE - C. PRENZLOW
J. of Phys. Chem. vol 71, 8, 2733-2736 (1967)

54 - DUPUIT
L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux
Chap. I, p. 11 - Presses Univ. de France 1961

55 - F. SCHWERTZ
J. of Applied Physics, 20, 1070, (1949)

56 - C. GOETZEL
Metals and Alloys 12, p. 30-35 (1940)

57 - D. LUCESOLI - M. PUISAIS - P. HAMARD
Rapport I.F.P. n° 14.179 - Février 1967

58 - R. JOHNSON
J. Phys. Chem., 63, 1655-1658 (1959)

59 - D. BANGHAM - R. RAZOUK
Trans. Faraday Soc., 33, 805, 1459 (1937)

60 - J.M. MARTINET
Etude de séparation des isotopes de l'uranium - Rapport CEA n° 888 (1958)

61 - G. BOYD - H. LIVINGSTON
J. Am. Chem. Soc. 64, 2383, (1942)

62 - S. SKINNER - R. SAVAGE
J. Appl. Phys. 24, 438, (1953)

63 - E. SIMONS
Report n° 65-RL (4016 C) July 1965 General Electric - Research Laboratory

... / ...

64 - D. LUCESOLI - M. PUISAIS
Brevet d'invention - n° d'enregistrement national 69 21 208

65 - W. ZISMAN
Contact Angle, Wettability and Adhesion - p. 1-51
Advances in Chemistry, serie 43 - Am. Chem. Soc. Washington 1964

66 - H. FOX - W. ZISMAN
J. of Colloid Science, p. 514-531, 5, (1950)

67 - H. FOX - W. ZISMAN
J. of Colloid Science, p. 109-121, 7 (1952)

68 - A. ZETTLEMOYER
J. of Colloid and Interface Science, p. 343-369, 11, (1968)

69 - W. ZISMAN
U.S. Gort Printing Office, D.C. 1957 - "A decade of basic and applied science in the navy"

70 - R. WENZEL
Ind. and Eng. Chemistry, Vol. 28, n° 8, 988-994 (1936)

71 - J. MARTINET
Etude de séparation des isotopes de l'uranium - rapport C.E.A. n° 888 (1958)

72 - R. STEERE
J. of Applied Polymer Science, Vol. 10, 1673-1685 (1966)

73 - M. VAILLANT
Industrie des Platiques Modernes - p. 47-56, 5 (1961)

74 - Y. TAMAI - S. TANAKA
J. of Applied Polymer Science - Vol. 11, 297-304 (1967)

75 - D. LUCESOLI
Rapport I.F.P. n° 18.246 - Juin 1970 (Revue de l'I.F.P. vol. XXV n° 5(1970)

76 - F. BARBAS
Le Polytetrafluorethylène - Ed. Caliop - Paris 1962

77 - N.K. ADAM
The Physics and Chemistry of Surfaces
Oxford Univers. Press London

78 - E. LEFEBVRE du PREY
Méthode d'interprétation numérique de la goutte posée
Revue de l'I.F.P. n° 6 - Juin 1969, p. 701-708

79 - J. GUASTALLA
Journal Chimie Physique - 49, 250-261 (1952)
51, 583-589 (1954)

.../...

80 - C. HEATH
Paper S.I., A.I.C.H.E. I. Chem. E. Joint Meeting - London June 1965

81 - O. ADLHART - H. SHIELDS - S. PUDICK
Engelhard Ind. Bulletin, Vol. VII, 2, (Sep. 1965)

82 - G. YOUNG - R. ROZELLE
Chap. 3, Vol.I, Fuel Cells (Young Ed.) New-York, 1960

83 - D. DOWDEN - P. REYNOLDS
Discussions Faraday Soc., 8, 184 (1950)

84 - A. MARKO - K. KORDESCH
U.S Patents 2,615,932 (1952)
" " 2,669,598 (1954)

85 - E. JUSTI - A. WINSEL
J. Electrochem. Soc. 108, 1073 (1961)

86 - H. LIEBHAFSKY - E. CAIRNS
Fuel Cells and Fuel Batteries - Chap. 9 - p. 389 - John Wiley & Son New-York 1968

87 - G. HEISE - E. SCHUMACHER
Trans. Electrochem. Soc. 62, 383 (1932)

88 - K. KORDESCH - A. MARKO
Oesterreichsche Chemiker Zeitung 52, 125 (1951)

89 - M. EPENBERG
Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering
Vol..2 - Chap. 5 - Interscience New-York 1962

90 - F. WILL
J. Electrochem. Soc., 110, 145 (1963)

91 - L. AUSTIN et al.
J. and EC. Fundamentals 4, 321 (1965)

92 - J. GINER - C. HUNTER
J. Electrochem. Soc. 116, 1124 (1969)

93 - L. OLMER
Bull. Soc. Chim. t. 35, 333 (1924)

94 - D. LUCESOLI
Améliorations apportées à l'électrode mince à air
Rapport I.F.P. n° 17.786 - Février 1970

95 - D. LUCESOLI - L. AUNEAU
Améliorations apportées à l'électrode mince à hydrogène
Rapport I.F.P. n° 18.113 - Avril 1970

... / ...

96 - R. ADAMS - V. VORKIES - R. SCHRINER
Organic Synthesis, Vol. 1 - John Wiley and Sons, New-York (1932)

97 - E. CAIRNS - E. Mc. INERNEY
Electrochem. Soc. - Meeting Cleveland - Mai 1966

98 - S. BRUNAUER - P. EMMET - E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

99 - J. SCHOLTEN - A. VAN MONTFOORT
J. Catalysis 1, 85 (1962)

100 - H. GRUBER
J. Physic. Chem. 66, 48 (1962)

101 - D. LUCESOLI - P. DEGOBERT
Rapport I.F.P. n° 17.306 (Sept. 1969)

102 - D. IVES - G. JANZ
"Reference Electrodes" Academic Press - New-York 1961

103 - K. KORDESCH - A. MARKO
J. Electrochem. Soc. 107, 980 (1960)

104 - L. NIEDRACH - M. TOCHNER
Electrochem. Technology, Vol. 5, n° 5-6, 270 (1967)

105 - M. ANDREW - F. JONES
Chap. 3 - "An introduction to fuel cells"
Ed. by Williams - Elsevier Cy - London 1966

106 - D. LUCESOLI- P. DEGOBERT- E. KOCHANIAK
J. Electrochem. Soc., Vol. 117, n° 7 - p. 975-978 (1970)

107 - D. LUCESOLI - P. DEGOBERT
3ème Symposium des Piles à Combustible - Bruxelles 16-20 Juin 1969
p. 325-336 - Presses Académiques Européennes - Bruxelles.

108 - D. LUCESOLI- L. AUNEAU - P. DEGOBERT
Rapport I.F.P. n° 15.426 - Janvier 1968

109 - Y. BREELLE - P. DEGOBERT
Chap. IV-2 : Les Piles à Combustible - Ed. Technip - Paris 1965

110 - M. POURBAIX
Atlas d' équilibres électrochimiques - Ed. Gauthier Villars - Paris 1963

111 - S. SALEI - A. KRASIL'SHCHIKOV
Soviet Electrochemistry Vol. 5, n° 7, 881 (July 1969)

112 - L. AUSTIN
Chap. 6 - Handbook of fuel cell technology - Ed. by Berger
Prentice Hall Inc. New-Jersey 1968

... / ...

113 - K. KORDESCH
19th Annual Power Sources Conferences U.S. Army - New-Jersey May 1965

114 - H. WEBER - H. MEISSNER - D. SAMA
J. Electrochem. Soc. 109, 10, 884 (1962)

115 - A. HARTNER - M. VERTES - V. MEDINA - H. OSWIN
Chap. 11, Fuel Cell Systems n° 47 - Ed. by Am. Chem. Soc. Washington 1965

116 - P. DEGOBERT - P. HAMARD - D. LUCESOLI
Rapport I.F.P. n° 16.778 - Février 1969

117 - K. GUBBINS
Solubility and diffusivity of hydrocarbons and oxygene in fuel cell electrolytes - Contract U.S. Army - Florida 1965

118 - K. GUBBINS - R. WALKERS
Extend abstracts Electrochem. Soc. - Washington Meeting, October 1964

119 - P. DEGOBERT - D. LUCESOLI - M. NITABAH
Rapport I.F.P. n° 18.315 - Juillet 1970
Journal of the Electrochemical Acta (à paraître)

120 - GLASSTONE-LAIDLER
Tje theory of rate processus - Ed. Mc. Grax-Hill - New-York 1941

121 - D. CATOIRE - J. CHERON - A. GREHIER - M. PATY - R. PROVOST
Rapport I.F.P. n° 16.338 - Octobre 1968

122 - Y. BREELLE - A. GREHIER
3ème Symposium des Piles à Combustible - Bruxelles 16-20 Juin 1969
p. 280-285 Presses Académiques Européennes - Bruxelles

123 - R. VIC - E. FIALDES
Entropie n° 33 - Mai-Juin 1970

124 - T. DIRKSE
J. Electrochem. Soc. 102, 497 (1955)

125 - A. SAADA - R. VIGNAUD - F. JOLAS
Entropie n° 23 - Septembre-Octobre 1968

-----oooOooo-----

Vu et approuvé :
Paris, le 31 décembre 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
L. GAUTHIER

Vu et permis d'imprimer :
Le recteur de l'Académie de Paris,
Robert MALLET